Série A. N°
N° D'ordre
29

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

## LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ (MENTION SCIENCES)

PAR

**Krishan LAL**
(B. Sc. Metallurgical Engineering)

---

PREMIÈRE THÈSE

## L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE QUELQUES ÉLÉMENTS DANS LE MAGNÉSIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966 devant la Commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | A. GUINIER | Président |
| | P. LACOMBE | Examinateurs |
| | Y. ADDA | |

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES
## DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

**Krishan LAL**

(B. Sc. Metallurgical Engineering)

---

PREMIÈRE THÈSE

L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE QUELQUES ÉLÉMENTS DANS LE MAGNÉSIUM

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 2 Juillet 1966 devant la Commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | A. GUINIER | Président |
| | P. LACOMBE | Examinateurs |
| | Y. ADDA | |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544322_0028

*A mes parents*

*A mes sœurs*

*En reconnaissance de leur patience*

♦

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions Monsieur A. GUINIER, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, de bien vouloir accepter nos remerciements respectueux pour avoir dirigé et suivi ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur Y. ADDA pour ses conseils et les longues discussions tout au long de ce travail ; c'est par son intérêt et ses encouragements constants que nous avons pu accomplir cette étude.

Que Mademoiselle V. LEVY, dont les conseils ont efficacement contribué à l'accomplissement de cette étude, trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous réunissons enfin, pour un même remerciement très sincère, tous nos collègues du laboratoire qui ne nous ont pas ménagé leur aide.

Ce travail a été accompli dans les laboratoires de la Section de Recherches de Métallurgie Physique, Département de Métallurgie au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay. Nous remercions la Direction des Relations Extérieures dont l'aide financière nous a permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions.

# SOMMAIRE


| | | Pages |
|---|---|---|
| INTRODUCTION | ..... | 9 |
| CHAPITRE I | Etude de la diffusion du Cérium et du Lanthane dans le Magnésium ..... | 11 |
| CHAPITRE II | Diffusion de l'Argent 110, du Zinc 65 et de l'Indium 114 dans le Magnésium ..... | 23 |
| CHAPITRE III | Discussion et interprétation des résultats ..... | 35 |
| CONCLUSIONS | ..... | 51 |
| BIBLIOGRAPHIE | ..... | 53 |

# INTRODUCTION

L'étude des phénomènes de diffusion dans les métaux revêt une double importance; d'une part, les résultats expérimentaux permettent de préciser les mécanismes fondamentaux du mouvement des atomes, d'autre part, la connaissance des coefficients de diffusion est essentielle pour comprendre et contrôler les différents processus métallurgiques où la diffusion joue un rôle primordial : croissance des phases, frittage, fluage, etc .. En métallurgie nucléaire, le gonflement du combustible dû à la précipitation des gaz de fission, la compatibilité entre le combustible et la gaine, la diffusion des produits de fission à travers la gaine ne sont que les plus importants problèmes liés à la diffusion qui se posent dans les piles

Le magnésium est largement utilisé comme matériau de structure dans les réacteurs de puissance du type graphite-gaz. Dans ces piles, on est amené à augmenter au maximum la température de la gaine de façon à améliorer le rendement thermique.

Il est donc très important de pouvoir évaluer les caractéristiques de diffusion des produits de fission et du plutonium dans les conditions de fonctionnement du réacteur

L'alliage constituant la gaine subit des conditions très complexes en pile : irradiation aux neutrons, gradient de température ... aussi, la détermination des caractéristiques de diffusion de différents éléments dans le magnésium pur est-il le premier pas pour l'évaluation de la diffusion des produits de transmutation nucléaire en pile dans les alliages de gaine.

Dans notre étude, nous avons déterminé avec précision les coefficients de diffusion d'un certain nombre d'éléments dans le magnésium pur. De façon à pouvoir utiliser nos résultats pour prévoir la diffusion de tous les autres éléments, nous avons essayé d'expliquer nos résultats expérimentaux sur des bases théoriques.

Pour notre étude, nous avons choisi le cérium, le lanthane, l'argent, le zinc et l'indium comme éléments diffusant dans le magnésium. Le lanthane et le cérium ont une importance directe dans cette étude parce qu'ils constituent une fraction importante des produits de fission de l'uranium Mais l'interprétation des résultats est moins sûre en raison de leur structure électronique complexe Pour essayer de prévoir la diffusion des éléments dont la structure électronique est relativement simple, nous avons cherché à vérifier les modèles théoriques existants, en étudiant la diffusion de quelques éléments de valences différentes : l'argent, le zinc et l'indium.

Parmi les méthodes de mesure du coefficient de diffusion, l'une des plus précises et dont les résultats sont les mieux adaptés aux interprétations théoriques est celle utilisant les radiotraceurs en dilution infinie, car le gradient de concentration des atomes de radiotraceur est extrêmement faible et l'interaction entre eux négligeable. De plus, les mesures de radioactivité sont très précises; nous avons donc choisi cette méthode pour l'$Ag^{110}$, le $Zn^{65}$ et l'$In^{114}$.

Dans le cas du cérium et du lanthane, cette méthode s'est révélée difficile à appliquer à cause de la grande réactivité chimique de ces éléments. Aussi, avons-nous été amenés pour ces éléments à effectuer des mesures de diffusion chimique en phases multiples; il faut remarquer que la solubilité de ces éléments dans le magnésium étant faible, les mesures ne sont pas très différentes de celles effectuées à dilution infinie.

Pendant ces dernières années, plusieurs travaux expérimentaux sur la diffusion des impuretés dans les métaux ont été publiés [1] et un certain nombre de théories ont été proposées pour en rendre compte. Un important problème est d'expliquer la différence entre l'énergie d'activation caractérisant la diffusion d'impuretés et celle de l'autodiffusion dans un métal, en fonction de la nature de l'impureté. SWALIN [2] a pris en considération la différence de taille et la compressibilité entre un atome d'impureté et un atome du solvant et a tenté d'expliquer les résultats expérimentaux par les déformations élastiques intervenant dans le mouvement des atomes en négligeant les effets électrostatiques.

LAZARUS [3], par contre, a traité ce problème en se fondant sur les perturbations électrostatiques au voisinage d'une impureté ayant une valence différente de celle de la matrice. Il néglige les effets résultant de la différence de taille entre les atomes d'impureté et de solvant et trouve que la différence entre l'énergie d'activation pour la diffusion de l'impureté et l'énergie d'autodiffusion dépend linéairement de la différence entre les valences de l'impureté et du solvant.

LE CLAIRE [4] a repris la théorie de LAZARUS en tenant compte du facteur de corrélation et en proposant un modèle simple pour calculer l'énergie d'échange des atomes avec les lacunes.

LAZARUS [3] et LE CLAIRE [4] ont employé l'équation de THOMAS-FERMI pour calculer le potentiel perturbateur autour d'une impureté dans le but d'expliquer la diffusion des impuretés dans les métaux monovalents. Quoique cette approximation soit valable dans une certaine mesure pour les métaux monovalents, il paraît cependant raisonnable d'utiliser dans le cas de métaux polyvalents le potentiel réel oscillant indiqué par FRIEDEL [5] et vérifié par plusieurs auteurs [6] [7] [8]. C'est ce que nous avons fait dans la plupart de nos calculs théoriques.

Cette étude est divisée en trois chapitres : le premier présente les expériences sur la diffusion du cérium et du lanthane dans le magnésium.

Dans le deuxième, nous décrivons la diffusion des traceurs $Ag^{110}$, $Zn^{65}$ et $In^{114}$.

Le troisième chapitre enfin est consacré à la discussion et à l'interprétation détaillée des résultats expérimentaux.

# CHAPITRE I

# ETUDE DE LA DIFFUSION DU CERIUM ET DU LANTHANE DANS LE MAGNESIUM

La faible solubilité du cérium et du lanthane dans le magnésium ainsi que la grande réactivité chimique de ces éléments rend difficile la détermination des coefficients de diffusion par les techniques classiques : sectionnement et analyse chimique des différentes sections, établissement des courbes concentration - pénétration à l'aide de la sonde électronique de CASTAING ... Nous avons donc utilisé, pour déterminer les coefficients de diffusion chimiques de ces éléments, la méthode de diffusion en phases multiples décrite par JOST [9], WAGNER [10], et BUCKLE [11] et appliquée par MOSSE et coll. [12] aux systèmes U-Fe, U-Ni, U-Si et U-Cr.

## PRINCIPE DE LA METHODE

Soit un couple de diffusion constitué d'une part d'un métal A pur et, d'autre part, d'un alliage AB dont la concentration moyenne $c_0$ est telle qu'à la température du traitement de diffusion le point représentatif de l'alliage se trouve dans un domaine biphasé du diagramme d'équilibre proche de la courbe de solubilité de B dans A (figure 1). Après le traitement thermique, la diffusion de B dans A entraîne la formation d'une zone appauvrie en précipités $\beta$, limitée par l'interface de soudure et un plan parallèle à cet interface (figure 2, page 12). Soient d l'épaisseur de cette zone, $c_{\alpha\beta}$ la limite de solubilité du métal B dans la phase $\alpha$ à la température du traitement de diffusion et $c_{\alpha_0}$ la teneur en B du métal A «pur» (figure 3, page 13).

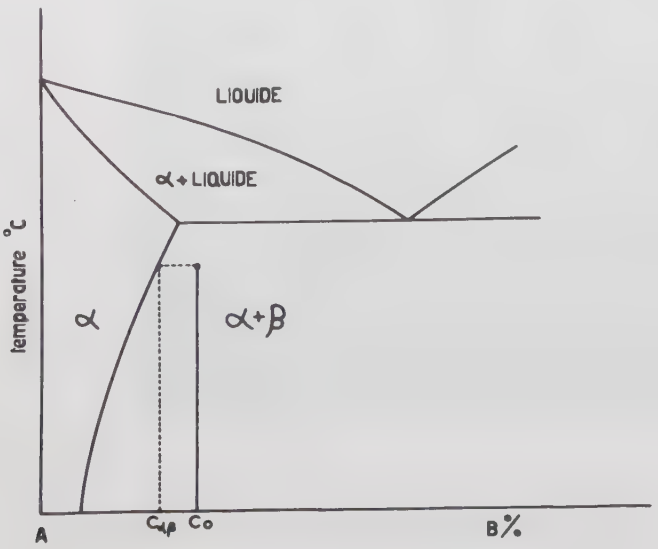
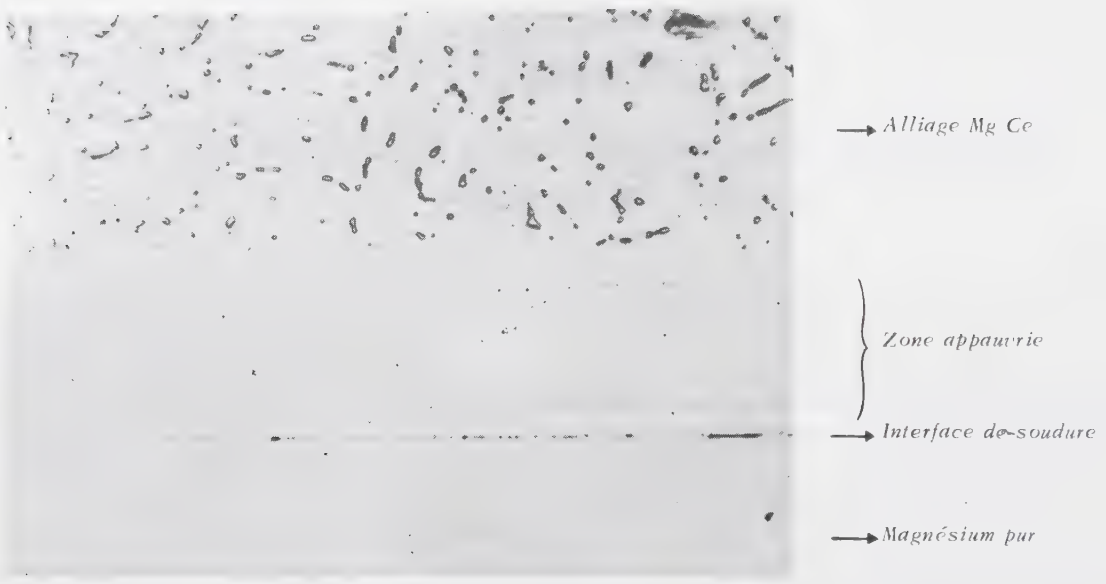
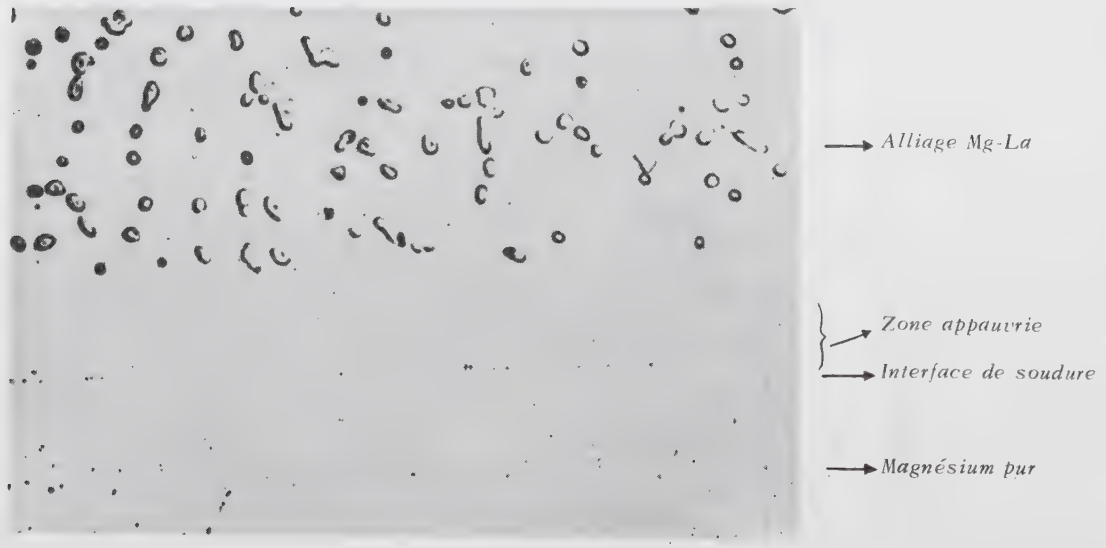



*Fig. 1 - Diagramme d'équilibre.*
*Alliage AB dans la région biphasée* $\alpha + \beta$.




X 60

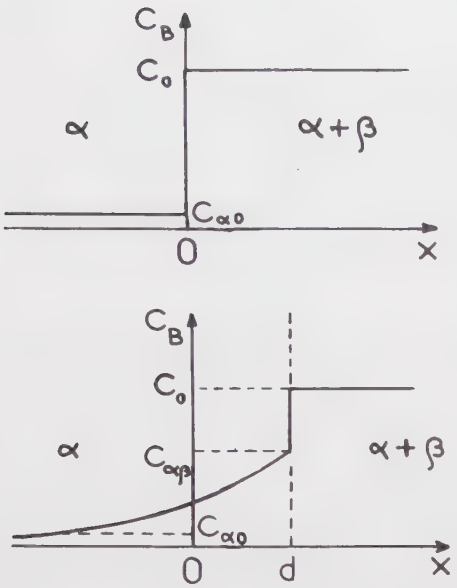
*a) Diffusion Mg-alliage Mg Ce (2,2 pds Ce) traité 42 h. à 585° C.*




X 150

*b) Diffusion Mg-alliage Mg-La (2,9 % pds La) traité 62 h. à 595° C.*

*Figure 2*




*a) avant diffusion*

*b) après diffusion*

*Fig. 3 - Diffusion polyphasée (schéma).*

Si la dissolution des précipités de phase $\beta$ est plus rapide que la diffusion, cette dernière doit controler le phénomène et la zone appauvrie en $\beta$ doit croître linéairement en fonction de $\sqrt{t}$.

Lorsque la limite de solubilité $c_{\alpha\beta}$ est très faible, le domaine de concentration dans lequel est effectuée la diffusion est restreint et le gradient chimique reste peu élevé dans la zone appauvrie en précipités de seconde phase ; on peut donc supposer que le coefficient de diffusion D est indépendant de la concentration du métal B dans la phase $\alpha$. La deuxième loi de FICK s'écrit alors :

$$[1] \qquad \frac{\partial c_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2}$$

$c_x$ étant la concentration de l'élément B en un point d'abscisse x et au temps t, l'origine des abscisses étant l'interface initiale et l'origine des temps le début du traitement de diffusion.

Une intégrale générale de [1] est :

$$[2] \qquad c_x = H - k \, \Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

avec $$\Theta(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-U^2)\, du$$

H et k sont deux constantes que l'on peut déterminer à partir des conditions aux limites :

$$[3] \qquad c = c_{\alpha 0} \text{ pour } x < 0 \text{ et } t = 0$$

$$[4] \qquad c = c_{\alpha\beta} \text{ pour } x = d \text{ et } t \text{ quelconque.}$$

L'application de la condition [3] à l'intégrale [2] donne :

$$c_{\alpha o} = H - k \, \Phi(-\infty) \quad \text{soit :}$$

$$H = c_{\alpha o} - k$$

En portant cette valeur de H dans l'équation [2] on a, lorsque x est inférieur à d :

$$[5] \qquad c_x = c_{\alpha o} - k \left[ 1 + \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Appliquant la condition [4] à l'équation [5], il vient :

$$c_{\alpha\beta} = c_{\alpha o} - k \left[ 1 + \Phi \left( \frac{d}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Si l'on suppose que d varie linéairement en fonction de $\sqrt{t}$, on peut poser :

$$[6] \qquad \frac{d}{2\sqrt{Dt}} = \gamma_D$$

Il vient alors :

$$[7] \qquad c_{\alpha\beta} - c_{\alpha o} = -k \left[ 1 + \Phi(\gamma_D) \right]$$

Si l'interface se déplace de dd pendant le temps dt, on peut écrire, d'après la première loi de FICK, que la quantité de matière qui passe pendant le temps dt à travers une surface de 1 $cm^2$ normale à la direction de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration, soit :

$$[8] \qquad dd \, (c_o - c_{\alpha\beta}) = D \, \frac{\partial c}{\partial x} \, dt$$

En dérivant les deux membres de l'équation [6], on a :

$$dd = \gamma_D \sqrt{D} \, \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

En substituant cette valeur de dd dans [8], il vient :

$$[9] \qquad \frac{\gamma_D}{\sqrt{Dt}} (c_o - c_{\alpha\beta}) = \frac{\partial c}{\partial x}$$

Mais la valeur de $\frac{\partial c}{\partial x}$ peut être obtenue en dérivant l'équation [5] pour $x = d$.

c'est-à-dire :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -k \frac{\partial}{\partial x} \left[ \ominus \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \qquad \text{soit :}$$

$$[10] \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{-k}{\sqrt{\pi\, Dt}} \exp\left(-\gamma_D{}^2\right)$$

En reportant la valeur de $\frac{\partial c}{\partial x}$ ainsi obtenue dans l'équation [9], on a :

$$[11] \quad c_o - c_{\alpha\beta} = -\frac{k}{\gamma_D\sqrt{\pi}} \exp\left(-\gamma_D{}^2\right)$$

En rapprochant les équations [7] et [11], on obtient l'expression :

$$[12] \quad \frac{c_{\alpha\beta} - c_{\alpha o}}{c_o - c_{\alpha\beta}} = \sqrt{\pi}\ \gamma_D \exp\left(\gamma_D{}^2\right) \left[1 + \ominus\left(\gamma_D\right)\right] = \varphi\left(\gamma_D\right)$$

Cette relation, associée à l'équation [6] nous permet de calculer D ; en effet, les concentrations $c_o$, $c_{\alpha\beta}$, $c_{\alpha o}$ étant connues, on calcule la valeur de $\varphi(\gamma_D)$ d'après l'équation [12]. La quantité $\gamma_D$ est alors déduite graphiquement de la courbe représentant la variation de $\varphi(\gamma_D)$ en fonction de $\gamma_D$ (figure 4). Connaissant $\gamma_D$, t, et d, on peut calculer D en utilisant la relation [6].

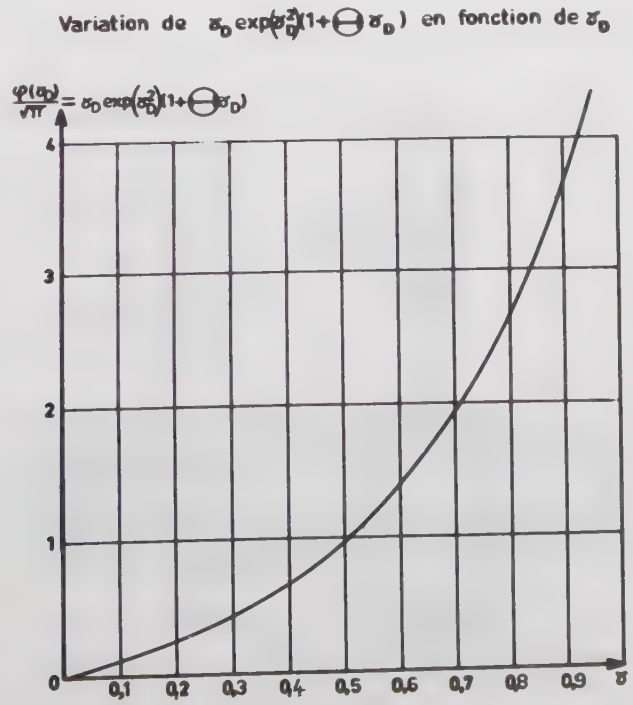



*Figure 4*

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 1°) Préparation des alliages

Les alliages sont préparés à partir de magnésium nucléaire dont les impuretés principales sont en ppm .

| Al | Fe | Mn | Zn | Pb | Si | Sn | B | Cu | Cd | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| < 350 | 350 | 100 | 100 | 30 | 250 | 20 | 1 | 20 | 5 | 10 |

Etant donnée la volatilité du magnésium ainsi que du cérium et du lanthane, nous avons dû préparer tout d'abord un alliage mère en creuset scellé, puis le diluer dans du magnésium pur par fusion dans un four haute fréquence

La technique expérimentale utilisée est la suivante : l'ensemble magnésium - élément d'alliage (Ce ou La) est placé dans un creuset de glucine scellé sous argon dans une ampoule en acier inoxydable suivant une technique déjà décrite [13] (figure 5). La fusion est effectuée par haute fréquence en couplant sur l'ampoule en acier inoxydable. L'alliage mère ainsi obtenu est homogénéisé en le refondant par chauffage haute fréquence, le couplage étant réalisé cette fois-ci directement sur le lingot

Les alliages désirés sont alors préparés par fusion haute fréquence d'une partie aliquote d'alliage mère avec du magnésium en creuset de glucine et sous argon; comme pour les alliages mères, une deuxième fusion est nécessaire pour assurer l'homogénéité. Les micrographies des alliages ainsi obtenus mettent en évidence la phase $\beta$ uniformément dispersée au sein de phase $\alpha$, solution solide de cérium ou de lanthane dans le magnésium (figure 6, page 17).

Les concentrations en cérium et en lanthane de l'alliage ont été déterminées par analyse chimique. Les alliages utilisés dans nos expériences sont les suivants :

- Alliage magnésium lanthane à 2,9 % en pds de La
- Alliage magnésium cérium à 2,2 % en pds de Ce

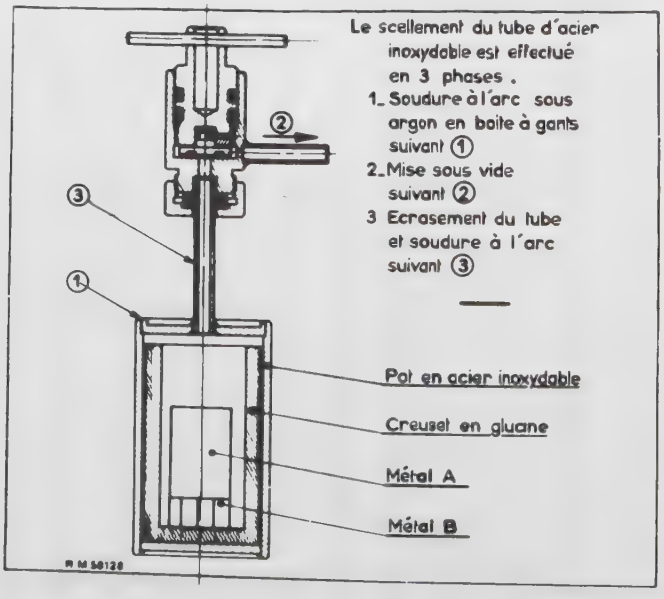



*Figure 5*

X 120

*Fig. 6 - Alliage biphasé Mg-Ce (2,2 % pds Ce).*
*La phase β est dispersée uniformément au sein de la phase α.*

## PREPARATION DES COUPLES DE DIFFUSION

Les couples de diffusion sont constitués de deux plaquettes de 1 $cm^2$ de surface environ et de 4 à 6 mm d'épaisseur, l'une de magnésium pur et l'autre d'alliage biphasé. Ils ont été réalisés suivant une technique déjà décrite [14] dont le principe est le suivant :

Les plaquettes métalliques sont préparées métallographiquement par polissage mécanique au papier 600, puis à la pâte de diamant de 1 μ. Ces plaquettes sont ensuite disposées face à face dans une presse à vis en acier inoxydable (figure 7) et sont alors appliquées l'une contre l'autre sous une légère pression au moyen d'une presse hydraulique.

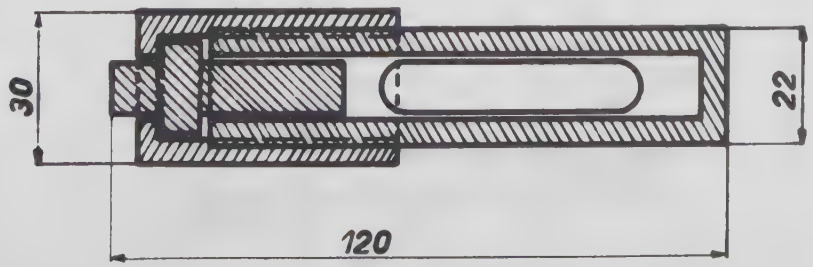



*Fig. 7 - Presse à vis.*

La soudure est effectuée en portant l'ensemble presse à vis-échantillon à 400° C pendant deux heures sous un vide inférieur à $5.10^{-6}$ mm Hg. On vérifie ensuite que la diffusion reste négligeable après ce traitement de soudure.

## TRAITEMENTS THERMIQUES

Les couples de diffusion sont traités dans des ampoules de pyrex scellées sous atmosphère d'argon. Pour minimiser l'évaporation du magnésium à partir des couples, des copeaux de magnésium sont également placés dans l'ampoule. Le traitement est effectué dans un four à résistance préalablement amené à la température désirée. Après le traitement, les ampoules sont trempées à l'eau

## ETUDE MICROGRAPHIQUE

Les couples de diffusion sont abrasés perpendiculairement à l'interface de soudure, polis mécaniquement jusqu'au diamant 1 $\mu$ puis chimiquement au nital à 15 %. L'épaisseur de la zone appauvrie en précipités est déterminée par microscopie optique.

## CALCUL DE D

Pour vérifier que le processus de dissolution des précipités est bien contrôlé par la diffusion, nous avons effectué à chaque température des traitements de diffusion de durée variable.

Dans tous les cas, et pour toutes les températures, on trouve que la dimension de la zone appauvrie varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps (figure 8), ce qui montre que la dissolution de la deuxième phase s'effectue beaucoup plus rapidement que la diffusion, et que cette dernière seule contrôle le processus de formation de la zone appauvrie.

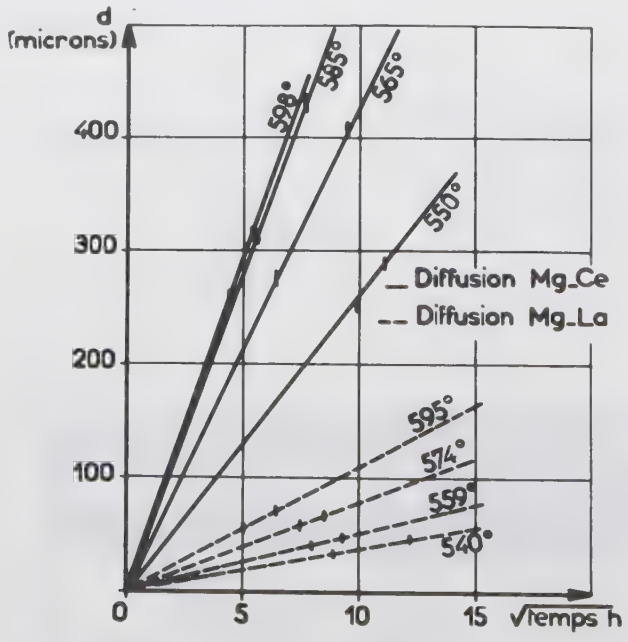



*Fig. 8 - Variation de l'épaisseur de la zone appauvrie en précipités en fonction du temps* $\frac{1}{2}$ .

A partir des mesures de l'épaisseur d de la zone appauvrie, nous pouvons calculer facilement les coefficients de diffusion au moyen des formules [ 6] et [ 12], connaissant pour l'élément d'addition considéré : sa limite de solubilité $c_{\alpha\beta}$ dans le magnésium à la température d'essai, sa concentration moyenne $c_o$ dans l'alliage utilisé et sa concentration $c_{\alpha o}$ dans le magnésium «pur».

La limite de solubilité $c_{\alpha\beta}$ du cérium et du lanthane dans le magnésium a été déterminée à chaque température à l'aide de microanalyseur à sonde électronique de CASTAING par des pointés sur la phase $\alpha$ de l'alliage dans le domaine biphasé, loin de l'interface de diffusion.

La concentration $c_{\alpha o}$ de ces éléments dans le magnésium est négligeable.

Les principaux résultats sur la diffusion dans les systèmes Mg-Ce et Mg-La sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

*TABLEAU 1*

*Système Mg-Ce - $C_o$ = 2,2 %*

| T°C | Temps (h) | d (μ) | $c_{\alpha\beta}$ (% pds) | D ($cm^2/s$) |
|---|---|---|---|---|
| 550 | 96,6<br>122,3 | 250<br>286 | 0,55 | $2,9 \times 10^{-9}$ |
| 565 | 42,25<br>93,3 | 273<br>406 | 0,76 | $5,4 \times 10^{-9}$ |
| 585 | 32,0<br>60,8 | 306<br>427 | 1,17 | $8,2 \times 10^{-9}$ |
| 598 | 20,9<br>30,25 | 256<br>314 | 1,62 | $1,35 \times 10^{-8}$ |

*TABLEAU 2*

*Système Mg-La - $c_o$ = 2,9 %*

| T°C | Temps (h) | d (μ) | $c_{\alpha\beta}$ (% pds) | D ($cm^2/s$) |
|---|---|---|---|---|
| 540 | 78,7<br>151,3 | 37<br>44 | 0,16 | $5,9 \times 10^{-9}$ |
| 559 | 60,8<br>87,0 | 40<br>49 | 0,18 | $8,9 \times 10^{-9}$ |
| 574 | 57,8<br>72,25 | 62<br>66 | 0,20 | $1,18 \times 10^{-8}$ |
| 595 | 25,0<br>42,25 | 60<br>73 | 0,33 | $1,57 \times 10^{-8}$ |

## VARIATION DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION AVEC LA TEMPERATURE

Le logarithme du coefficient de diffusion variant linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue, nous avons pu, à partir de la pente de cette droite et de son abscisse à l'origine, calculer respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence caractérisant ces diffusions (fig.9).

Ces valeurs sont portées dans le tableau 3.

*TABLEAU 3*

| Système | Q kcal/mole | $D_o$ $cm^2/s$ |
|---|---|---|
| Mg-Ce | 42,0 | 450 |
| Mg-La | 24,4 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ |

## EVALUATION DES ERREURS SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET SUR LES ENERGIES D'ACTIVATION

Le coefficient de diffusion est déterminé par la relation :

$$D = \frac{d^2}{4 \gamma_D^2 t}$$

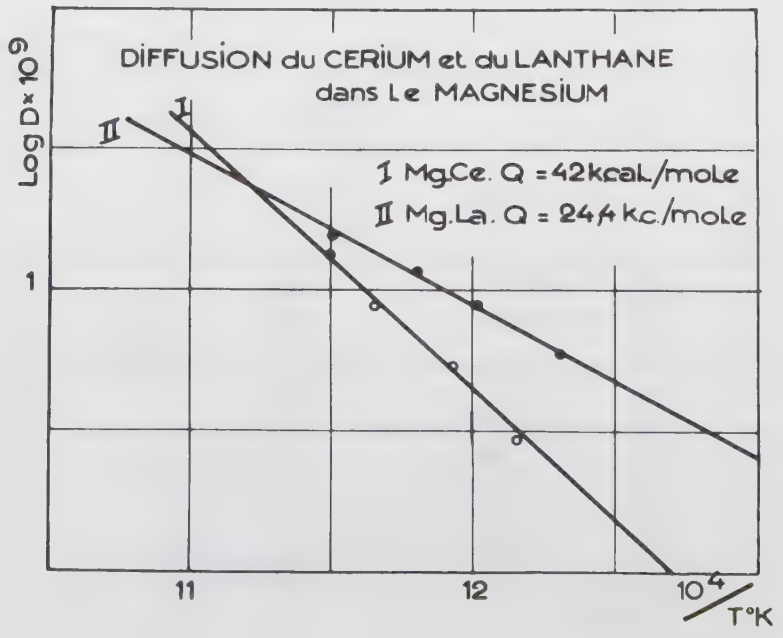



*Fig. 9 - Variation du coefficient de diffusion du cérium et du lanthane dans le magnesium en fonction de l'inverse de la température.*

L'erreur sur D est donc :

$$\frac{\Delta D}{D} \quad \frac{2\,\Delta d}{d} \quad \frac{2\,\Delta \dot{\gamma}_D}{\dot{\gamma}_D} \quad + \quad \frac{\Delta t}{t}$$

## DETERMINATION DE $\frac{\Delta \dot{\gamma}_D}{\dot{\gamma}_D}$

La quantité $\dot{\gamma}_D$ est liée à $\varphi(\dot{\gamma}_D)$ par l'équation [12].

Le calcul de $\frac{\Delta \dot{\gamma}_D}{\dot{\gamma}_D}$ à partir de $\frac{\Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)}{\varphi(\dot{\gamma}_D)}$ est possible en toute rigueur ; mais les formules obtenues ne sont pas simples ; c'est pourquoi nous avons préféré une détermination graphique à partir de la courbe qui représente la variation de $\varphi(\dot{\gamma}_D)$ en fonction de $\dot{\gamma}_D$ (figure 4). Sur cette courbe, on constate que $\Delta \dot{\gamma}_D$ est lié à $\Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)$ ; dans le domaine utilisé, on observe que l'on a toujours :

$$\Delta(\dot{\gamma}_D) \leq \Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)$$

et

$$\frac{\Delta(\dot{\gamma}_D)}{\dot{\gamma}_D} \leq \frac{\Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)}{\varphi(\dot{\gamma}_D)}$$

On peut donc utiliser la valeur simple de

$$\frac{\Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)}{\varphi(\dot{\gamma}_\Delta)}$$

tirée de l'équation [12];

$$\varphi(\dot{\gamma}_D) = \frac{c_{\alpha\beta} - c_{\alpha o}}{c_o - c_{\alpha\beta}}$$

Comme $c_{\alpha o}$ est négligeable,

$$\varphi(\dot{\gamma}_D) = \frac{c_{\alpha\beta}}{c_o - c_{\alpha\beta}}$$

donc

$$\frac{\Delta \varphi(\dot{\gamma}_D)}{\varphi(\dot{\gamma}_D)} \leq \frac{\Delta c_{\alpha\beta}}{c_{\alpha\beta}} + \frac{\Delta c_o + \Delta c_{\alpha\beta}}{c_o - c_{\alpha\beta}}$$

La précision des analyses chimiques est de l'ordre de 1 %.

Donc $\Delta c_o \leq 0{,}03$.

$c_{\alpha\beta}$ est déterminé à l'aide de la microsonde électronique ; on peut prendre $\Delta c_{\alpha\beta} \leqslant 0{,}02$

d est déterminé à partir des courbes $d = f(t^{1/2})$ ; on peut prendre $\frac{\Delta d}{d} \leqslant 0{,}1$ et 0,05 dans les systèmes Mg-Ce et Mg-La respectivement.

Enfin, nous prenons $\frac{\Delta t}{t} \sim 0{,}01$

Compte tenu des valeurs de $c_o$ et $c_{\alpha\beta}$ cela donne :

$$28\ \% < \frac{\Delta D}{D} < 40\ \% \text{ pour les deux systèmes.}$$

L'erreur sur Q provient de l'imprecision dans le tracé des droites $\text{Log } D = f(1/T)$. Compte tenu de cette imprécision sur D, $\frac{\Delta Q}{Q}$ a une valeur d'environ 10 %.

## CHAPITRE II

# DIFFUSION DE L'ARGENT 110, DU ZINC 65 et L'INDIUM 114 DANS LE MAGNESIUM POLYCRISTALLIN

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques utilisées pour mesurer les coefficients de diffusion de l'argent, du zinc et de l'indium dans le magnésium ainsi que les principaux résultats obtenus

## PRINCIPE DE LA METHODE

Une couche mince du radiotraceur étudié est déposée à la surface d'un échantillon de magnésium. Après le traitement thermique de diffusion, l'échantillon est sectionné parallèlement à la surface initiale et l'activité de chaque couche déterminée à l'aide d'un compteur à scintillation. Ceci nous permet d'obtenir les courbes activité-pénétration qui permettent par l'intermédiaire de la solution de l'équation de FICK de calculer les coefficients de diffusion

Le traceur étant utilisé à une concentration très faible, on peut considérer qu'il n'y a pas d'interactions entre les atomes d'isotope, et que, dans le domaine étudié, le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration. Dans ces conditions, la 2ème loi de FICK s'écrit :

$$[1] \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

La couche de traceur déposée étant infiniment mince (une centaine de distances atomiques) et l'épaisseur de l'échantillon étant grande devant la profondeur de diffusion, la solution de l'équation (1) est de la forme :

$$[2] \qquad C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \frac{-x^2}{4Dt}$$

où $C(x, t)$ est la concentration du traceur par unité de volume dans la couche située à la distance x de la surface au bout d'un temps t de diffusion

M la quantité de matière qui constitue la couche déposée.

La concentration de l'élément diffusant étant proportionnelle à son activité, l'équation (2) peut s'écrire sous la forme :

$$A(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp -\frac{x^2}{4Dt}$$

où $A(x, t)$ est l'activité de traceur par unité de volume et Q, l'activité totale des atomes radioactifs déposés.

## TECHNIQUE EXPERIMENTALE

### Préparation des échantillons :

Des cylindres de magnésium nucléaire de 10 mm de longueur et de 12 mm de diamètre sont taillés dans des barreaux filés, l'axe des échantillons coincidant avec la direction de filage. Une face de chaque cylindre est polie métallographiquement au papier 600 puis au diamant. Les échantillons sont ensuite recuits vers 620° C pendant 24 heures ; pour limiter l'évaporation du magnésium à la surface de l'échantillon, deux échantillons sont placés, avec leurs surfaces polies face à face, dans un tube de magnésium muni d'un bouchon également en magnésium ; l'ensemble est scellé dans une ampoule de silice sous atmosphère d'argon, à une pression équivalente à une atmosphère à 620° C. La figure 10 montre le schéma de l'ensemble. Après ce recuit, les échantillons sont polis au diamant pour limiter l'écrouissage de la surface, puis électrolytiquement sous une tension de 28 V dans le bain suivant :

- Acide perchlorique 90 $cm^3$
- Ether monobutylique de l'éthylène glycol 900 $cm^3$

à une température d'environ + 5° C.

### Traceurs radioactifs :

Les traceurs radioactifs utilisés - $Ag^{110}$, $Zn^{65}$, $In^{114}$ - ont été obtenus par irradiation aux neutrons des métaux très purs. Les conditions d'irradiation sont telles que l'activité totale soit d'environ 0,2 mC pour une masse de métal de 3 mg environ

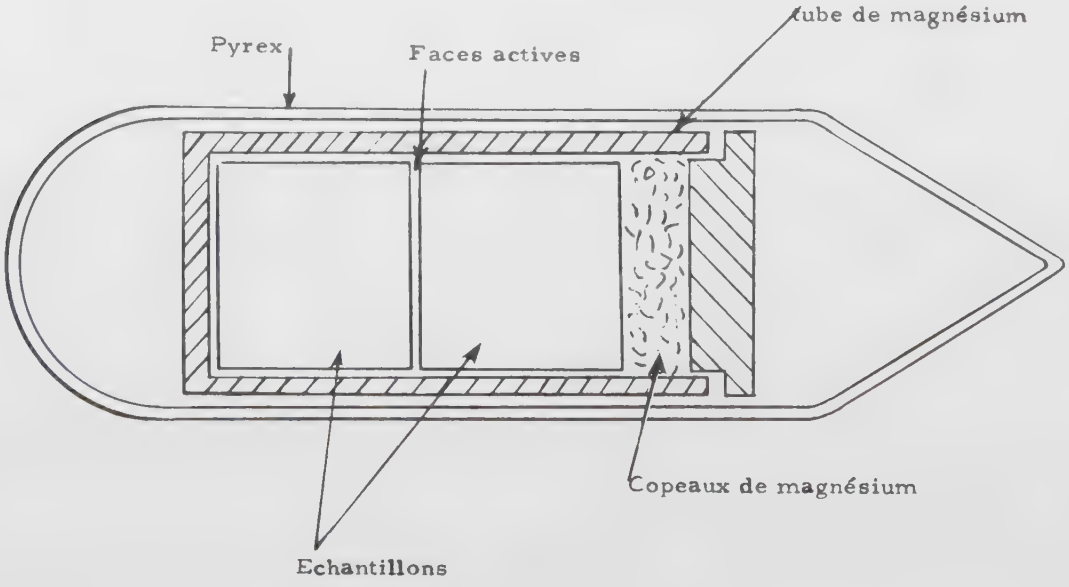



*Fig. 10 - Schéma de l'ampoule utilisée pour le traitement thermique des échantillons.*

### Dépôt du traceur :

Une couche mince de radiotraceur est déposée sur les surfaces polies des échantillons par évaporation. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 11, page 25.

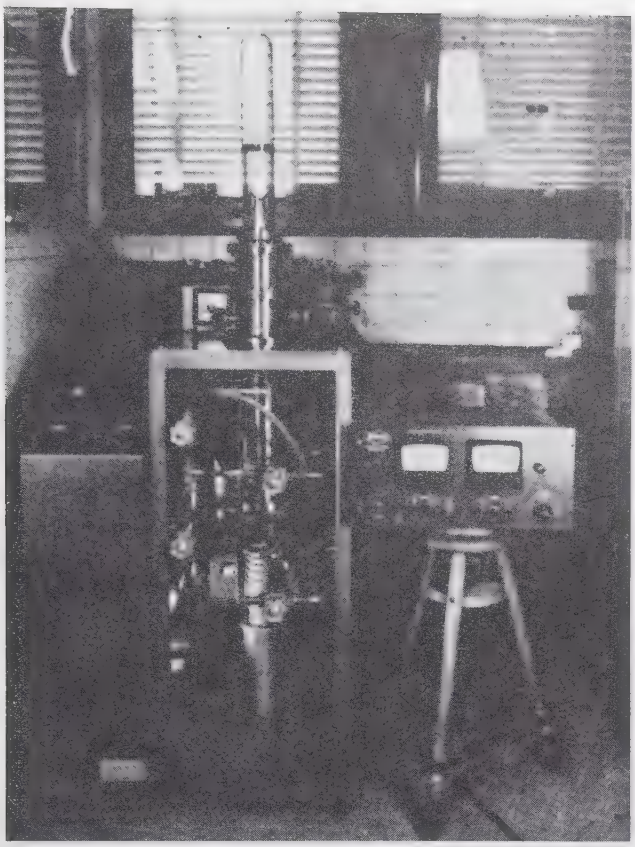


*Fig. 11 - Appareillage utilisé pour l'évaporation des radioisotopes.*

Une petite quantité de substance radioactive (3mg environ) est placée dans une nacelle en tungtène préalablement dégazée. Les échantillons sont montés dans les trous d'une plaque d'acier inoxydable de façon que leurs faces polies se trouvent au-dessus de la nacelle. Le tout est placé dans une enceinte sous vide ( $< 10^{-6}$ mm Hg). L'évaporation est effectuée en chauffant la nacelle par effet Joule.

Dans ces conditions, on obtient un dépôt uniforme et adhérent. Un calcul simple basé sur la géométrie du système indique que le dépôt est dans tous les cas inférieur à 300 Å.

**Traitement de diffusion :**

Les échantillons sont traités dans un four à résistance de forme tubulaire. Comme pour le pré recuit, deux échantillons sont placés surfaces actives face à face, dans un tube de magnésium, lui-même placé dans une ampoule scellée sous atmosphère d'argon. On emploie des ampoules de pyrex jusqu'à 600°C et de Silice pour les températures supérieures. Pour uniformiser et stabiliser la température, un bloc cylindrique d'aluminium est placé dans le four. Les fluctuations de température sont ainsi réduites à moins de 0,5° C et le gradient de température est inférieur à 1°C sur la longueur du tube. Un thermocouple chromel-alumel étalonné est placé près de l'échantillon. La variation de la température en fonction du temps est notée de façon à tenir compte de la durée de montée en température. L'ampoule est trempée à l'eau à la fin du traitement de diffusion.

**Etablissement des courbes concentration - pénétration :**

Après avoir subi le traitement de diffusion, l'échantillon est monté sur un tour de précision (fig. 12) et son axe est réglé par rapport à l'axe du tour à mieux que 0,001 radian. Pour éliminer les effets de diffusion superficielle, une couche de 1,5 mm environ est enlevée sur la face latérale de l'échantillon. Celui-ci est ensuite sectionné en couches de 25 à 60 microns, l'épaisseur des sections enlevées étant en relation directe avec l'épaisseur de la zone de diffusion

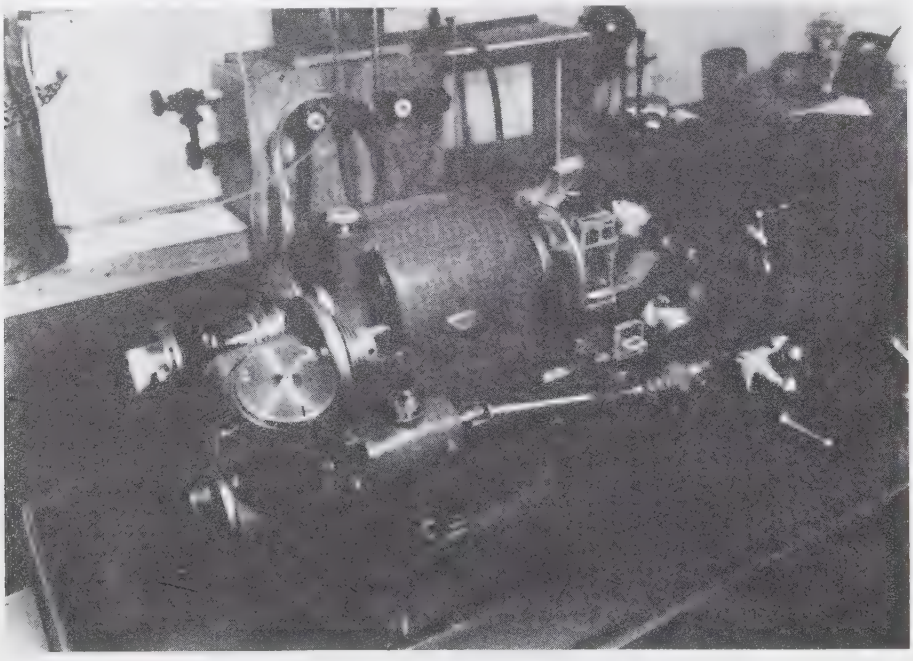


*Fig. 12 - Tour de précision.*

L'épaisseur des différentes sections est déterminée en pesant l'échantillon avant et après chaque sectionnement à l'aide d'une balance donnant 0,00001 g. L'épaisseur enlevée est obtenue à partir de la différence de poids $\Delta P$ par la relation :

$$\Delta P_n = \frac{\pi d^2}{4} \delta_n \cdot \rho$$

où $\Delta P_n$ est le poids de la $n^{ième}$ section

$d$ le diamètre de l'échantillon

$\delta_n$ l'épaisseur de la $n^{ième}$ section

et $\rho$ la densité du magnésium = 1,74.

La distance $x_n$ entre le centre de la $n^{ième}$ section et la surface originale est donnée par :

$$x_n \quad \frac{1}{2} \delta_n + \sum_{i=1}^{i=n-1} \delta_i$$

Les copeaux des différentes sections sont recueillis séparément et leur activité mesurée à l'aide d'un spectrographe $\gamma$ à 400 canaux muni d'un scintillateur à puits à INa activé au thallium.

De façon à pouvoir négliger les phénomènes d'absorption du rayonnement par le magnésium, nous avons sélectionné, pour mesurer l'activité des différents traceurs, le rayonnement $\gamma$ le plus énergétique et le plus intense. Les raies $\gamma$ sélectionnées pour le comptage des différents traceurs utilisés sont données dans le tableau 4. La période de chaque traceur est également indiquée dans ce tableau.

*TABLEAU 4*

| Traceur | $Ag^{110}$ | $Zn^{65}$ | $In^{114}$ |
|---|---|---|---|
| Rayonnement $\gamma$ Energie en MeV | 0,656 | 1,11 | 0,19 |
| Période en jours | 253 | 245 | 50 |

Aucune correction de décroissance d'activité n'est nécessaire étant données les durées respectives des comptages et la période des divers radioéléments.

Le nombre de coups mesurés sur chaque passe étant supérieur à $10^4$ coups, ceci réduit l'erreur statistique de comptage à moins de 2 %. L'activité de chaque passe est donnée en coups/mn/$\mu$.

Etant donné que nos expériences ont été effectuées sur des échantillons polycristallins, nous avons vérifié en cours de sectionnement par autoradiographie l'absence de diffusion intergranulaire ; une série d'autoradiographies effectuées en cours de sectionnement est portée sur la figure 13, page 28.

## CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Comme nous l'avons vu, la solution de la 2ème équation de FICK est donnée par :

$$A(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi\ Dt}} \exp \left( -\frac{x^2}{4\ Dt} \right)$$

Connaissant la courbe activité-pénétration, il est aisé de calculer D à partir de la relation ci-dessus. En effet, on peut voir que d'après cette équation la courbe $\text{Log } A = f(x^2)$ est une droite de pente égale à $\frac{1}{4\ Dt}$.

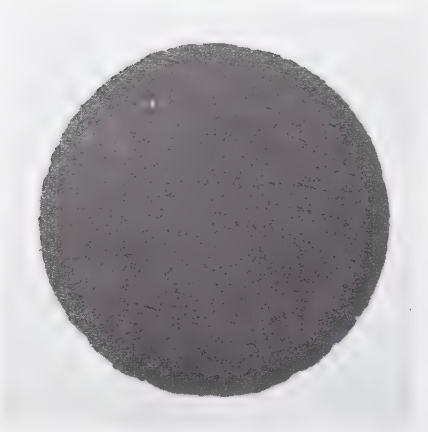
Les courbes expérimentales (figures 14, 15, p. 29, et 16, p. 30) obtenues en portant $\log A = f(x^2)$ sont bien des droites, ce qui montre que seule la diffusion en volume intervient dans nos expériences.

Afin d'obtenir la meilleure précision sur le coefficient de diffusion, ces droites ont été tracées par la méthode des moindres carrés.

La correction des durées de traitement de diffusion est effectuée en utilisant la relation suivante :

$$D(T°C)\ \tau = \int_0^{\tau \text{actuel}} D(T)\ dt$$

due à MAKIN, ROWE et LE CLAIRE [15].



X 5

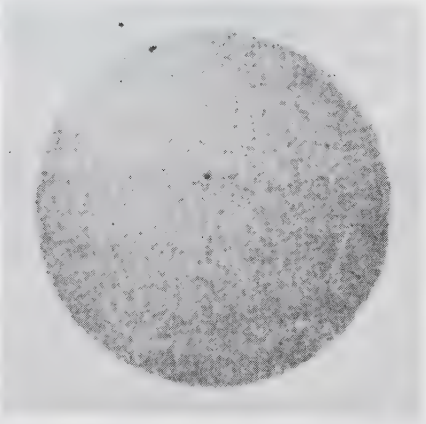
*a) après traitement*

X 5

*b) à la pénétration 20 µ*

X 5

*c) à la pénétration 155 µ*



X 5

*d) à la pénétration 480 µ*

*Fig. 13 - Autoradiographies d'un échantillon de diffusion $Ag^{110}$-Mg, traité 19,3 h à 531,5° C, en fonction de la pénétration.*

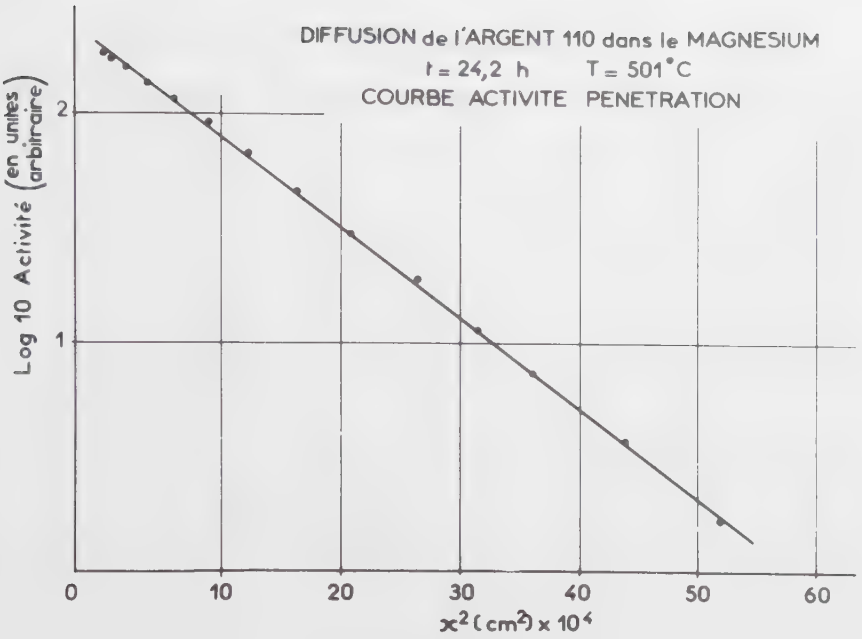



*Figure 14*

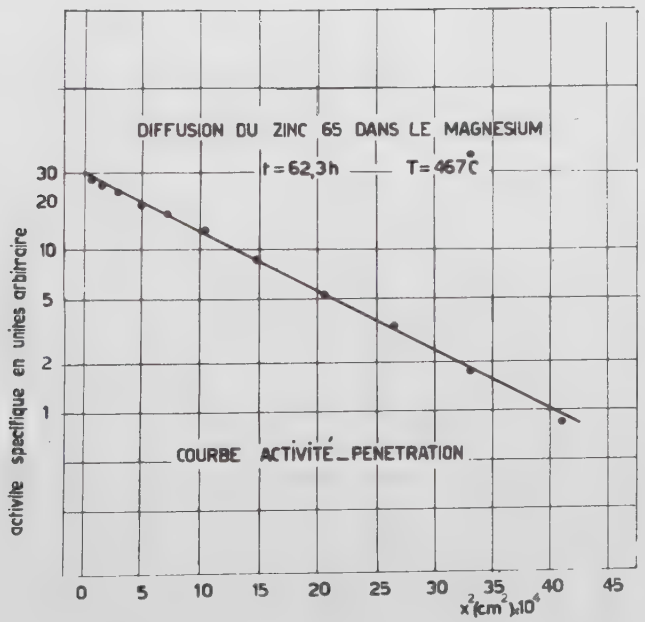



*Figure 15*

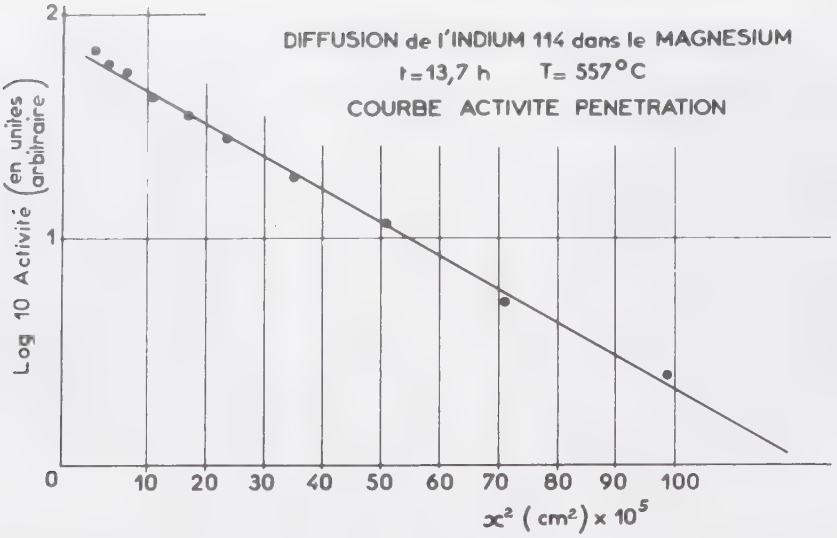



*Figure 16* .

Les résultats obtenus pour la diffusion de l'argent, du zinc et de l'indium sont donnés dans les tableaux suivants :

*TABLEAU V*

*Diffusion de $Ag^{110}$*

| N° | Température °C | $\frac{1}{T°K} \times 10^3$ | Temps Heures | D $cm^2/sec.$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 476,5 | 1,334 | 64,1 | $1,61 \times 10^{-9}$ |
| 2 | 501 | 1,292 | 24,2 | $3,27 \times 10^{-9}$ |
| 3 | 531,5 | 1,243 | 19,3 | $5,83 \times 10^{-9}$ |
| 4 | 531,5 | 1,243 | 19,3 | $5,59 \times 10^{-9}$ |
| 5 | 563 | 1,196 | 13,7 | $1,08 \times 10^{-8}$ |
| 6 | 590,5 | 1,158 | 5,4 | $1,81 \times 10^{-8}$ |
| 7 | 621 | 1,119 | 2,2 | $4,11 \times 10^{-8}$ |

*TABLEAU VI*

*Diffusion de $Zn^{65}$*

| N° | Température °C | $\frac{1}{T°K} \times 10^3$ | Temps Heures | D $cm^2/sec.$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 467 | 1,351 | 62,3 | $1,34 \times 10^{-9}$ |
| 2 | 531,5 | 1,243 | 19,8 | $6,36 \times 10^{-9}$ |
| 3 | 562,5 | 1,200 | 13,1 | $1,36 \times 10^{-8}$ |
| 4 | 592 | 1,156 | 4,8 | $2,42 \times 10^{-8}$ |
| 5 | 620 | 1,120 | 2,1 | $3,52 \times 10^{-8}$ |

*TABLEAU VII*

*Diffusion de $In^{114}$*

| N° | Température °C | $\frac{1}{T°K} \times 10^3$ | Temps Heures | D $cm^2$ sec. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 472 | 1,342 | 46,8 | $2,36 \cdot 10^{-10}$ |
| 2 | 498,5 | 1,296 | 23,8 | $4,49 \cdot 10^{-10}$ |
| 3 | 498,5 | 1,296 | 23,8 | $4,60 \cdot 10^{-10}$ |
| 4 | 533 | 1,241 | 16,4 | $1,06 \cdot 10^{-9}$ |
| 5 | 533 | 1,241 | 16,4 | $1,11 \cdot 10^{-9}$ |
| 6 | 553,5 | 1,210 | 19,2 | $1,71 \cdot 10^{-9}$ |
| 7 | 588 | 1,161 | 5,5 | $3,24 \cdot 10^{-9}$ |
| 8 | 610 | 1,133 | 4,9 | $4,47 \cdot 10^{-9}$ |

## VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC LA TEMPERATURE

Les coefficients de diffusion suivant la loi d'ARRHENIUS (figure 17), les énergies d'activation et les facteurs de fréquence ont été calculés d'après la relation :

$$D = D_0 \, e^{-\frac{Q}{RT}}$$

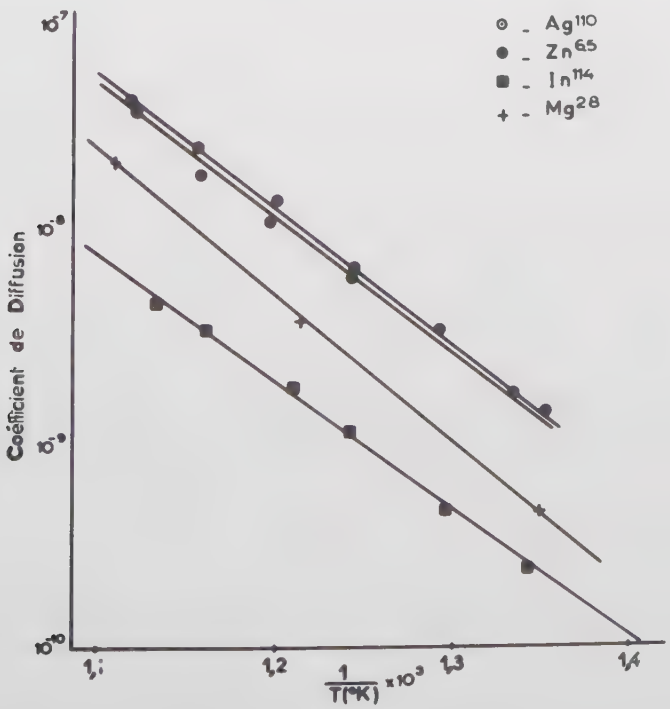



*Fig. 17 - Variation du coefficient de diffusion de l'$Ag^{110}$, $Zn^{65}$, $In^{114}$ et du $Mg^{28}$ dans le magnésium en fonction de l'inverse de la température absolue.*

Le tableau 8 groupe les résultats obtenus pour la diffusion de ces éléments.

Les résultats relatifs à l'autodiffusion, d'après SHEWMON [17], sont également portés à titre indicatif sur la figure 17 et le tableau 8.

*TABLEAU VIII*

| Impuretés | Q cal/mole | $D_o$ $cm^2/sec$ |
|---|---|---|
| $Ag^{110}$ | 28.500 ± 550 | 0,34 ± 0,10 |
| $Zn^{65}$ | 28.600 ± 500 | 0,41 ± 0,08 |
| $In^{114}$ | 28.400 ± 400 | 0,052 ± 0,018 |
| $Mg^{28}$ | 32.000 | 1,0 |

## CALCUL DES ERREURS SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

Les coefficients de diffusion sont calculés à partir de la relation :

$$D = \frac{0,1086\ x_n^2}{t\ .\ \log I}$$

où $x_n$ est la pénétration du traceur

$t$ la durée de l'expérience

$I$ l'activité des copeaux enlevés.

L'erreur sur D est donc :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta x_n^2}{x_n^2} + \frac{\Delta \log I}{\log I} + \frac{\Delta t}{t}$$

L'erreur sur x provient essentiellement des erreurs de pesée et de l'erreur sur la mesure de diamètre de l'échantillon. Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance au 0,00001 g et on mesure le diamètre à l'aide d'un palmer au micron. On a en première approximation :

$$\frac{\Delta x_n}{x_n} \simeq \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta d}{d} \simeq 1,5\ \%\ .$$

L'erreur maximum sur I est de 2 % environ et celle sur le temps, compte-tenu des corrections effectuées, est de 0,5 %.

A ces erreurs, il faut ajouter celles qui proviennent de l'alignement défectueux de l'axe de l'échantillon avec l'axe du tour et l'épaisseur finie de la section. Elles sont calculées d'après SHIRN, et col. [16] et sont 1,5 % maximum.

Prenant toutes ces valeurs des erreurs sur la détermination de D, nous avons :

$$\frac{\Delta D}{D} \leq 5{,}5\ \%.$$

## ERREURS SUR $D_o$ et Q

Les erreurs sur l'énergie d'activation et le facteur de fréquence résultent des erreurs sur le coefficient et de celles sur la mesure de température. Elles ont été déterminées graphiquement sur les courbes fig. 17.

Les différentes valeurs trouvées pour ces erreurs sont portées sur le tableau 8.

# CHAPITRE III

# DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

## I - CONSIDERATIONS GENERALES

Dans notre travail, nous avons déterminé l'énergie d'activation et le facteur de fréquence caractéristiques de la diffusion de cinq éléments (Ce, La, Ag, Zn, In) dans le Mg. Ces éléments comportent deux différences fondamentales avec le Magnésium :

- une différence de valence, sauf pour le Zn qui a la même valence que Mg ;

- une différence de période dans la classification de MENDELEEFF caractérisée par une différence entre la structure du cœur des atomes de ces éléments et la structure du cœur de l'atome de Mg (Nous appelons cœur le nuage électronique de l'atome, exclusion faite des électrons de valence).

Les caractéristiques principales de ces 5 éléments sont comparées à celles du Mg dans le tableau suivant.

*TABLEAU IX*

| | Ag | Zn | In | La | Ce | Mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Valence | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 |
| Période | 5 | 4 | 5 | 6 | 6 | 3 |
| Rayon de Goldschmidt (Å) | 1,44 | 1,37 | 1,57 | 1,87 | 1,82 | 1,60 |

Les principales théories reliant les caractéristiques de diffusion aux propriétés individuelles des éléments en solution solide séparent en général les phénomènes en deux parties, l'une due à la différence de valence de l'impureté par rapport à la matrice, l'autre due à l'effet de taille.

### 1°) Effets de taille et de compressibilité :

Il ne semble pas y avoir, dans notre étude expérimentale, de corrélation directe entre les constantes de diffusion et la taille des atomes diffusant. Les figures 18 et 19, page 36, montrent en effet la variation du coefficient de diffusion et de l'énergie d'activation en fonction du rayon de GOLDSCHMIDT des impuretés. On peut voir que les points sont dispersés, ce qui semble indiquer que l'effet du rayon atomique des impuretés est masqué par d'autres effets prépondérants.

Nous verrons cependant dans la discussion que la variation de volume de la cellule élémentaire de WIGNER et SEITZ provoquée par la présence de l'impureté peut être assimilée à une charge supplémentaire portée par l'impureté. D'autre part, l'effet de la période de l'impureté se traduit également par une modification de la charge effective de celle-ci.

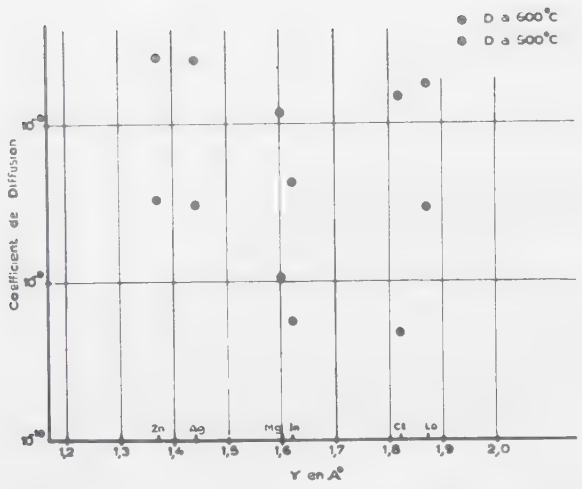



*Fig. 18 - Variation du coefficient de diffusion d'impuretés en fonction du rayon de Goldschmidt du soluté.*

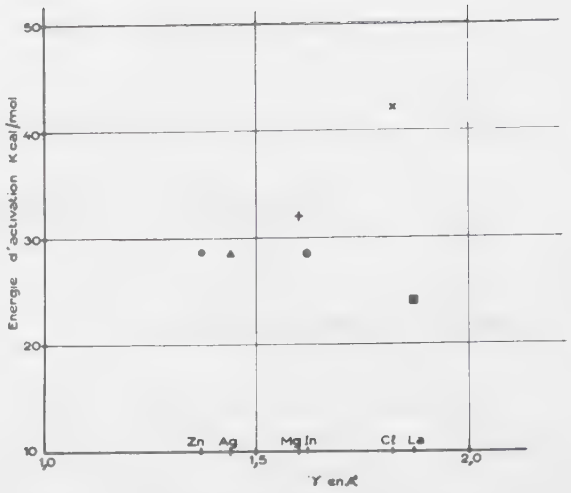



*Fig. 19 - Variation de l'énergie d'activation pour la diffusion d'impuretés en fonction du rayon de Goldschmidt du soluté.*

En ce qui concerne la différence de compressibilité entre la matrice et l'impureté, il ne semble pas qu'une analyse analogue à celle de SWALIN [2] puisse rendre compte des résultats expérimentaux.

Nous considérerons donc provisoirement, dans l'analyse de nos résultats, que l'impureté se manifeste principalement comme une charge ponctuelle due à sa différence de valence avec la matrice d'une part, et, d'autre part, à la différence de structure du cœur de l'ion.

**2°) Effets électrostatiques :**

Nous suivrons dans notre analyse la théorie de LE CLAIRE, utilisée pour la diffusion d'impuretés homo et hétérovalentes dans les métaux nobles [4] [18]. Alors que cet auteur utilisait une solution de THOMAS-FERMI linéarisée pour obtenir le potentiel électrique autour d'une impureté de charge relative Z placée dans un métal, nous avons adopté un potentiel oscillant obtenu par la méthode de HARTREE self-consistante. En effet, si la méthode de THOMAS-FERMI se justifie assez bien dans le cas des matrices monovalentes où le potentiel senti par les premiers voisins de l'impureté est de même signe que celui que donnerait la méthode de HARTREE, elle est mise complètement en défaut dans le cas des matrices bi et trivalentes (figure 20, page 37). Nous utiliserons d'autre part, non pas la forme exacte du potentiel de HARTREE, mais la forme asymptotique ; cette approximation, assez justifiée pour l'analyse de la position stable où l'impureté et la lacune sont proches voisines, est certainement moins bonne pour la position de col.

Nous avons d'autre part considéré que le Mg est de structure compacte idéale et parfaitement isotrope, ce qui n'est sans doute pas une très grosse approximation car le rapport $\frac{c}{a}$ du Mg est pratiquement idéal.

Nous verrons d'ailleurs que ceci est confirmé par la suite des calculs.

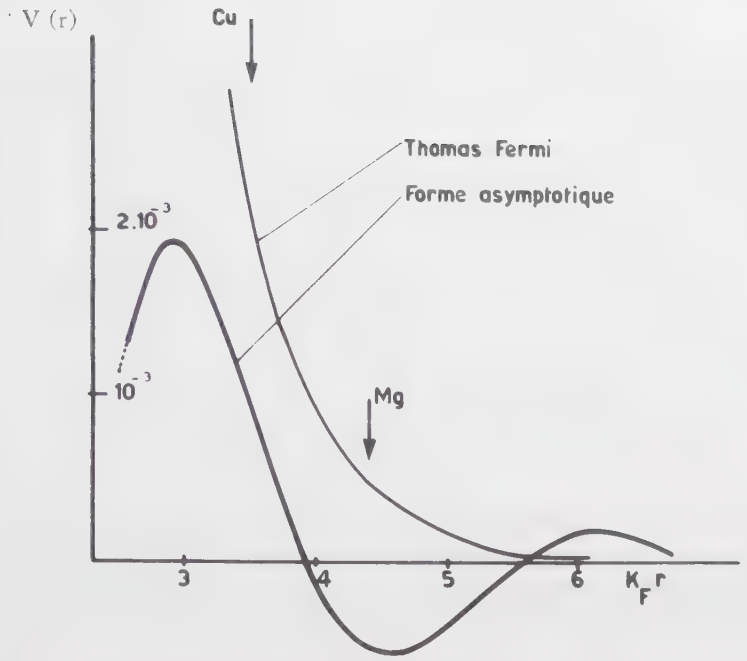



*Fig. 20 - Potentiel V (r) pour $k_F = 0,724$.*
*Cette valeur de $K_F$ correspond à la densité du Mg et est très voisine de celle du Cu ($k_F = 0,7267$).*
*Les flèches donnent les positions des premiers voisins dans des métaux cubiques à faces centrées monovalents et divalents.*

## II - CALCUL UTILISANT LA METHODE DE LE CLAIRE

### A - Cas de la diffusion d'impuretés hétérovalentes :

*A.1 - Expression de la différence d'énergie d'activation* $\Delta Q = Q_2 - Q_o$

Si l'on admet que dans le Mg la diffusion des impuretés s'effectue par lacunes, le coefficient d'autodiffusion et de diffusion d'impureté s'écrivent respectivement :

$$[1] \quad D_o = 2\,a^2\,\nu_o\,f_o \exp\left(\frac{\Delta S_o}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_o + H_o}{RT}\right) = A_o \exp\left(-\frac{E_o + H_o}{RT}\right)$$

et

$$[2] \quad D_2 = 2\,a^2\,\nu_2\,f_2 \exp\left(\frac{\Delta S_2}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_2 + H_2}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_2 + H_2}{RT}\right)$$

où

$\nu_o$ et $\nu_2$ sont les fréquences de vibration des atomes de Mg et d'impureté ;

$f_o$ et $f_2$ sont les facteurs de corrélation pour l'auto et l'hétérodiffusion ;

$E_o$ et $E_2$ sont les énergies de formation d'une lacune près d'un atome de solvant et près d'un atome d'impureté, dans la matrice de magnésium ;

$H_o$ et $H_2$ sont les énergies d'activation pour l'échange atome de solvant - lacune et pour l'échange atome de soluté - lacune ;

$\Delta So$ et $\Delta S_2$ sont les facteurs d'entropie que nous supposerons égaux dans les deux cas.

fo étant un facteur géométrique, donc indépendant de la température, l'énergie d'activation pour l'autodiffusion s'écrit :

$$[3] \qquad Qo = -R \frac{\partial (\text{Log } Do)}{\partial (1/T)} = Eo + Ho$$

Dans le cas de l'hétérodiffusion par contre, $f_2$ n'est plus un facteur géométrique, mais dépend de la température, de sorte que :

$$[4] \qquad Q_2 = -R \frac{\partial (\text{Log } D_2)}{\partial (1/T)} = E_2 + H_2 - R \frac{\partial \text{ Log } f_2}{\partial (1/T)}$$

Le facteur de corrélation $f_2$ exprime le fait que les sauts successifs d'une impureté ne se produisent pas parfaitement au hasard, du fait de l'asymétrie introduite par le groupe lacune - impureté. L'expression de $f_2$ donnée par LE CLAIRE et LIDIARD [19] dans un réseau C.F.C., et que nous supposons applicable dans le cas du Mg, s'écrit :

$$[5] \qquad f_2 = \frac{W_1 + (7/2)\, W_3}{W_1 + W_2 + 7/2\, W_3}$$

où :

$$[6] \qquad W_1 = \nu_1 \exp\left(-\frac{H_1}{RT}\right)$$

$$W_2 = \nu_2 \exp\left(-\frac{H_2}{RT}\right)$$

$$W_3 = \nu_3 \exp\left(-\frac{H_3}{RT}\right)$$

$W_1$ est la fréquence d'échange entre un atome de solvant voisin de l'impureté et la lacune (saut non - dissociatif).

$W_3$ est la fréquence d'échange atome de solvant non voisin de l'impureté - lacune (saut dissociatif).

$\nu_1$ et $\nu_3$, $H_1$ et $H_3$ sont les fréquences de vibration et les énergies d'activation correspondantes. En général, $H_1$, $H_2$ et $H_3$ ne sont pas égales de sorte que $f_2$ dépend de la température. Nous nous sommes en fait servis, non de l'expression [5] de $f_2$, mais d'une expression modifiée par MANNING [20], tenant compte des sauts réassociatifs :

$$[7] \qquad f_2 = \frac{W_1 + (7/2)\, F\, W_3}{W_1 + W_2 + (7/2)\, F\, W_3}$$

La différence $\Delta Q$ d'énergie d'activation pour la diffusion d'impuretés et l'autodiffusion s'écrit donc :

$$[8] \qquad \Delta Q = \Delta E + \Delta H_2 - C$$

avec :

$$\Delta E = E_2 - Eo$$

$$\Delta H_2 = H_2 - H_o$$

$$C = R \frac{\partial \, \mathrm{Log}\, f_2}{\partial (1/T)}$$

avec :

$$[9] f_2 \quad \frac{\nu_1 \exp(-H_1/RT) + 7/2\, F\, \nu_3 \exp(-H_3/RT)}{\nu_1 \exp(-H_1/RT) + \nu_2 \exp(-H_2/RT) + 7/2\, F\, \nu_3 \exp(-H_3/RT)}$$

En divisant numérateur et dénominateur de $f_2$ par $\nu_o \exp(-Ho/RT)$, on fait apparaître les quantités $\Delta H_1$, $\Delta H_2$ et $\Delta H_3$ et les rapports :

$$\frac{\nu_1}{\nu_o}, \quad \frac{\nu_2}{\nu_o}, \quad \frac{\nu_3}{\nu_o}$$

Or, $\frac{\nu_1}{\nu_o}$ et $\frac{\nu_3}{\nu_o}$ sont des rapports voisins de 1 car $\nu_o$, $\nu_1$ et $\nu_3$ sont des fréquences de vibration de l'atome de solvant. D'autre part, $\frac{\nu_2}{\nu_o}$ peut être obtenu d'après les équations [1], [2] et [4].

$$[10] \quad \frac{\nu_2}{\nu_o} = \frac{A_2}{Ao} \cdot \frac{fo}{f_2} \cdot \exp(C/RT)$$

L'expression de $f_2$ conduit alors à l'équation implicite suivante, permettant la détermination du terme C :

$$[11] \quad C = \frac{A_2}{Ao} f_o \exp\left(\frac{C}{RT}\right) \left\{ \frac{(\Delta H_2 - \Delta H_1) \exp\left(-\frac{\Delta H_2 + \Delta H_1}{RT}\right) + 7/2\, F (\Delta H_2 - \Delta H_3) \exp\left(-\frac{\Delta H_2 + \Delta H_3}{RT}\right)}{\left[ \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) + 7/2\, F \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \right]} \right\}$$

A.2 Calcul de $\Delta E$

L'énergie totale Eo d'un métal parfait peut s'écrire, à une constante $a_o$ près, sous forme d'une somme d'interactions d'ions deux à deux.

Si $f(\vec{r})$ est l'interaction de paires, on a :

$$Eo = a_o + z^2 \sum f(\vec{Ri} - \vec{Rj}) \quad \text{où z est la valence du métal.}$$

L'énergie totale du même métal avec une lacune au site + a s'écrit :

$$E_1 = a_o + z^2 \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq \frac{a}{2}}} f(\vec{Ri} - \vec{Rj}) = E_o - z^2 \sum_{j \neq \frac{a}{2}} f(\vec{Rj} - \frac{\vec{a}}{2})$$

De même, l'énergie d'un métal contenant une impureté de valence z + Z au site $-\vec{a}$ est approximativement :

$$E_2 = a_o + z^2 \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq -a}} f(\vec{Ri} - \vec{Rj}) + z(z+Z) \sum_{j \neq \frac{-a}{2}} f(\vec{Rj} + \frac{\vec{a}}{2}) = E_o + zZ \sum_{j \neq -a} f(\vec{Rj} + \frac{\vec{a}}{2})$$

Et l'énergie d'un métal contenant une lacune en $+\vec{a}$ et une impureté en $-\vec{a}$ est :

$$E_3 = a_o + z^2 \sum_{\substack{i \neq j \\ i \neq -a/2 \\ i \neq +a/2}} f(\vec{Rj} - \vec{Ri}) + z(z+Z) \sum_{\substack{j \neq -a/2 \\ j \neq a/2}} f(\vec{Rj} + \frac{\vec{a}}{2})$$

$$= E_o + zZ \sum_{j \neq a/2} f(\vec{Rj} + \frac{\vec{a}}{2}) - z^2 \sum f(\vec{Rj} - \frac{\vec{a}}{2}) - zZ f(\vec{a})$$

La différence d'énergie de formation d'une lacune dans la matrice pure ou près d'un atome d'impureté est donc :

$$\Delta E = (E_3 - E_2) - (E_1 - E_o) = -zZ f(a) \quad \text{où f est la fonction d'interaction de paires.}$$

Dans tout ce qui suit, nous avons adopté pour $f(\vec{r})$ la forme asymptotique du potentiel obtenu dans la méthode de HARTREE self-consistante :

$$[12] \qquad V(r) = \frac{\pi Z}{k_F (2\pi k_F + 1)^2} \cdot \frac{\cos(2 k_F r)}{r^3} \text{ (u.a)} \; *$$

* *1 u.a = 2 Rydbergs = 27,2 eV.*

où : $k_F$ est le vecteur d'onde au niveau de FERMI :

$k_F = (3\pi^2 n_o)^{1/3}$ où $n_o$ est le nombre d'électrons libres par unité de volume.

Dans ce calcul de HARTREE comme dans les considérations d'interactions de paires qui précèdent, la contribution à l'énergie totale du métal de la relaxation élastique autour de l'impureté ou de la lacune a été négligée.

D'après les paramètres cristallographiques du magnésium : [21]

$a = 3{,}2094$ Å

$C = 5{,}2103$ Å, on trouve :

$n_o = 8{,}604 \times 10^{22}$ électrons/cm$^3$

d'où $k_F = 1{,}367 \times 10^8$ cm$^{-1}$ $= 0{,}724$ u.a

La différence $\Delta E$ d'énergie de formation s'écrit donc :

[13] $\Delta E = -2 \quad V(a)$

où a est la distance entre l'impureté et la lacune (fig. 21 a), Z est la valence relative de l'impureté par rapport à la matrice :

$Z = +1$ pour In

$Z = -1$ pour Ag.

Les résultats du calcul sont donnés dans les tableaux 10 et 11.

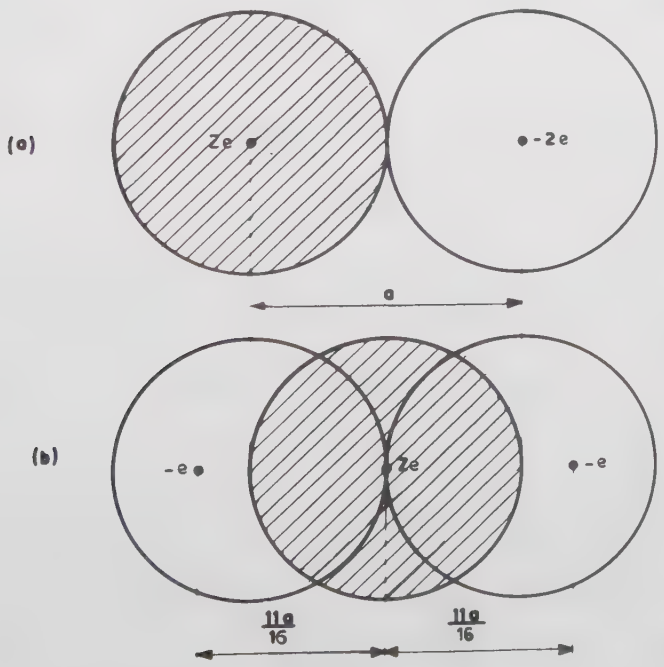



*Fig. 21 - a) Position d'équilibre lacune-atome d'impureté.*
*b) Position de col pour le saut lacune-atome d'impureté.*

### A.3 - Calcul de $\Delta H_2$

Pour le calcul de $\Delta H_2$, nous avons employé le modèle proposé par HUNTINGTON [22] et utilisé par LE CLAIRE [4]. En position de col, l'ion diffusant est situé à mi-chemin entre deux «demi-lacunes», dont les charges ($-\frac{1}{2}z$) sont supposées placées aux centres de gravité des hémisphères ainsi constituées (fig. 21 b) ; $\Delta H_2$ s'écrit alors simplement :

$$\Delta H_2 = (E^2_{col} - E^2_{équi}) - (E^o_{col} - E^o_{équi}) = (E^2_{col} - E^o_{col}) - \Delta E$$

$E^2_{col}$ et $E^o_{col}$ sont respectivement l'énergie du système ou un ion d'impureté et de solvant sont en position de col ;

$E^2_{éq}$ et $E^o_{éq}$ les énergies du système en position stable.

La distance des centres des demi-lacunes à l'impureté en position de col étant 11/16 a, on obtient pour $\Delta H_2$ :

$$[14] \quad \Delta H_2 = -2\left(\frac{z}{2}\right) \quad V\left(\frac{11\,a}{16}\right) - \Delta E$$

Le calcul détaillé de $\Delta H_2$ est donné dans les tableaux 10 et 11.

### A.4 - Calcul du terme C

D'après la formule [11], le terme C nécessite la connaissance de fo, $\Delta H_1$, $\Delta H_3$, $\frac{A2}{Ao}$. Nous déterminerons successivement ces différents termes, $\Delta H_2$ étant donné par l'équation [14].

#### A.4.1 - Calcul de fo

Dans le cas de l'autodiffusion;

$$W_1 \simeq W_2 \simeq W_3$$

de sorte que l'équation [6] donne la valeur approximative de fo, indépendante de la température :

$$fo = 0{,}781.$$

#### A.4.2 - Calcul de $\Delta H_1$

$\Delta H_1$ est la modification de l'énergie nécessaire au saut du type $W_1$ (non dissociatif) provoquée par la présence de l'impureté, proche voisine de l'atome qui saute et de la lacune. Dans la position de col, l'ion de solvant est à mi-chemin entre deux demi-lacunes légèrement déplacées par rapport à la position d'équilibre. D'après la figure 22, page 43, il vient immédiatement :

$$[15] \quad \Delta H_1 = -\left(\frac{z}{2}\right) \quad V(r_1) - \left(\frac{z}{2}\right) . \quad V(r_2) - \Delta E$$

Dans notre cas, $r_1 = r_2 \simeq 1{,}106$ a, ce qui donne les valeurs de $\Delta H_1$ consignées dans les tableaux 10 et 11.

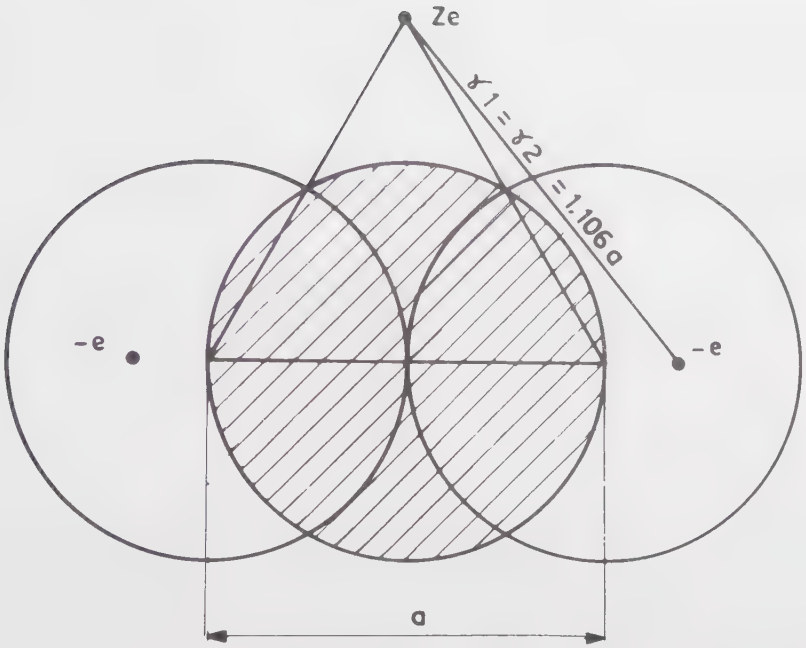



*Fig. 22 - Position de col pour le saut lacune-atome de solvant premier voisin de l'impureté.*

*A.4.3 - Calcul de* $\Delta H_3$

Parmi les sauts dissociatifs des atomes de solvant voisins de la lacune, on peut distinguer 4 catégories de symétrie identique. La figure 23 montre les positions d'équilibre de ces 7 atomes, groupés en types, A, B, C, et D.

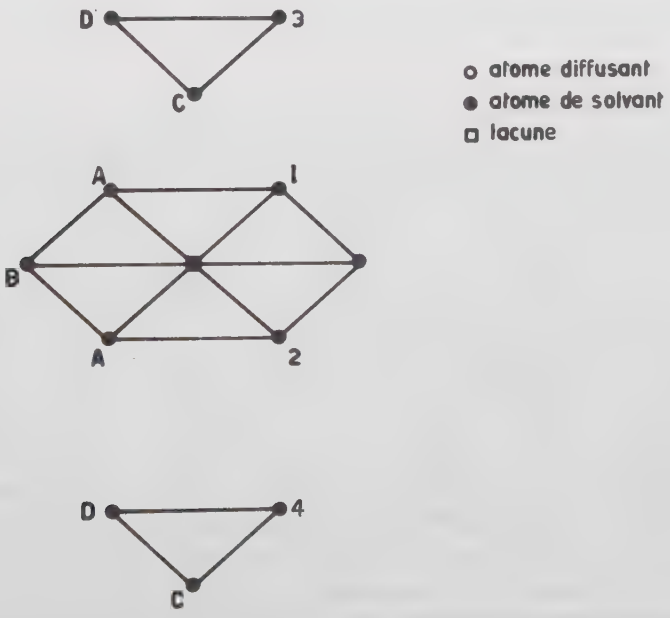



*Fig. 23 - Atomes A, B, C et D du solvant, deuxièmes voisins de l'impureté.*

La valeur de $\Delta H_3$ dans chaque cas est calculée de la même manière que celle de $\Delta H_1$. Les valeurs de $r_1$, $r_2$ et $\Delta H_3$ (A, B, C, D) sont données dans les tableaux 10 et 11

La moyenne de $\Delta H_3$ intervenant dans le calcul de C est alors calculée de la manière suivante :

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_3 \text{ moyen}}{RT}\right) = \frac{1}{7} \sum_{A,B,C,D} \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right)$$

Pour faire ce calcul, nous avons pris RT = 1,6 kcal/mole, correspondant à T = 548° C qui représente la moyenne des températures utilisées dans les mesures d'hétérodiffusion et d'autodiffusion [17].

*A.4.4 - Calcul de C, $f_2$, $\frac{\nu_2}{\nu_o}$ et $\frac{W_2}{W_o}$*

En remplaçant $f_o$, $\Delta H_1$, $\Delta H_2$ et $\Delta H_3$ par leurs valeurs calculées précédemment, $A_2$ et $A_o$ par les valeurs des facteurs de fréquence expérimentaux, on obtient une équation implicite pour C, avec RT = 1,6 kcal/mole. Cette équation admet, pour C > 0 deux racines. La plus grande de ces deux racines est éliminée car elle donnerait une valeur négative au facteur de corrélation $f_2$. En effet, $f_2$ s'écrit, à l'aide des équations [4], [5] et [10] :

$$f_2 = 1 - \frac{(A_2/A_o)\, f_o \exp(C/RT) \exp(-\Delta H_2/RT)}{\exp(-\Delta H_1/RT) + \frac{7}{2} F \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right)}$$

D'autre part, d'après l'équation [10] :

$$\frac{W_2}{W_o} = \frac{\nu_2}{\nu_o} \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right)$$

Les valeurs ainsi calculées grâce aux valeurs expérimentales de Ao et Qo données par SHEWMON [17] sont consignées dans les tableaux 10 et 11.

*TABLEAU X*

*Distances intervenant pour calculer $\Delta E$, $\Delta H$, $\Delta H_2$, etc et potentiels correspondants*

| Pour calculer | Distance u . a | | Potentiel V (r) eV pour Z = - 1 ** | |
|---|---|---|---|---|
| | $r_1$* | $r_2$* | V ($r_1$) | V ($r_2$) |
| $\Delta E$ | r = 6,055 | | + 0,0137 | |
| $\Delta H_1$ | $r_1 = r_2$ = | 6,697 | + 0,0244 | |
| $\Delta H_2$ | $r_1 - r_2$ = | 4,163 | - 0,0513 | |
| $(\Delta H_3)_A$ | 5,577 | 11,486 | + 0,00502 | + 0,00149 |
| $(\Delta H_3)_B$ | 4,920 | 13,245 | - 0,02120 | + 0,00155 |
| $(\Delta H_3)_C$ | 6,158 | 9,397 | + 0,01436 | - 0,00227 |
| $(\Delta H_3)_D$ | 5,098 | 12,776 | - 0,01293 | - 0,00173 |

** *Pour Z = + 1 le signe de V (r) est opposé.*

* *r est la distance entre le centre de l'atome d'impureté et le centre de la lacune.*

*$r_1$ et $r_2$ sont les distances entre le centre de l'atome d'impureté et les centroïdes des demi-lacunes.*

*TABLEAU XI*

| | Diffusion de $Ag^{110}$ Z = - 1 | Diffusion de $In^{114}$ Z = + 1 |
|---|---|---|
| $\Delta E$ | - 0,63 | 0,63 |
| $\Delta H_2$ | 2,99 | - 2,99 |
| $\Delta H_1$ | 0,07 | - 0,07 |
| $(\Delta H_3)_A$ | 0,48 | - 0,48 |
| $(\Delta H_3)_B$ | 1,15 | - 1,15 |
| $(\Delta H_3)_C$ | 0,35 | - 0,35 |
| $(\Delta H_3)_D$ | 0,95 | - 0,95 |
| $(\Delta H_3)_{moyenne}$ | 0,65 | - 0,60 |
| C | 0,04 | - 0,125 |
| $(\Delta Q)_{théorique}$ | 2,32 | - 2,24 |
| $(\Delta Q)_{exp}$ | - 3,50 | - 3,60 |
| $A_2$ | 0,34 $cm^2/s$ | 0,052 $cm^2/s$ |
| Ao | 1,00 $cm^2/s$ | 1,00 $cm^2/s$ |
| $f_2$ | 0,95 | ~ 1 |
| $\frac{\nu_2}{\nu_o}$ | 0,04 | 0,27 |
| $\frac{W_2}{W_o}$ | 0,26 | 0,0416 |
| RT | 1,6 | 1,6 |

*Toutes les énergies sont exprimées en kcal/mole.*

Nous pouvons maintenant justifier pourquoi nous avons considéré le réseau du magnésium comme isotrope :

a) Les distances entre premiers voisins dans le plan de base et en dehors de ce plan sont presque égales. Donc l'énergie de formation d'une lacune près d'un atome de soluté et l'énergie d'échange de ceux-ci dans le plan de base et en dehors du plan de base sont pratiquement égales. Faire leur moyenne, en tout cas, est une bonne approximation dans le cas d'une matrice polycristalline.

b) Le facteur de corrélation pour l'autodiffusion du magnésium est considéré comme un facteur géométrique et indépendant de la température.

Le terme $R\frac{\partial \log fo}{\partial (1/T)}$ dépend de la proportion de probabilité de sauts dans le plan basal et en dehors de ce plan. Or, d'après SHEWMON [23] l'anisotropie d'autodiffusion du magnésium est très faible, de l'ordre des erreurs expérimentales.

Donc, le terme $R\frac{\partial \log fo}{\partial (1/T)}$ est pratiquement nul et la contribution de ce terme à C est négligeable. Les calculs de GHATE [24] montrent que ce facteur est faible même dans le cas d'une matrice de zinc, où l'anisotropie est plus importante. Aussi, fo peut être calculé simplement en le considérant un facteur purement géométrique.

c) La valeur de C est toujours très faible. Et comme elle dépend très peu de $A_2$, on ne change pas beaucoup sa valeur en considérant séparément la diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe hexagonal et en faisant la moyenne.

**B - Cas de la diffusion d'impuretés homovalentes :**

Dans le cas du zinc, de valence égale à celle du magnésium, le potentiel électrique autour de l'impureté résulte d'une part d'un effet de taille déformant localement la sphère de WIGNER et SEITZ et d'un effet dû à la différence dans la structure interne du cœur des ions. LE CLAIRE a considéré [ 18 ] l'effet de la structure du cœur : l'impureté serait caractérisée par un puits carré de potentiel U :

$U = E^{\circ}_A - E^{\circ}_B$ où $E^{\circ}_A$ et $E^{\circ}_B$ sont respectivement les énergies du bas de la bande de conduction du solvant et du soluté.

Si U est positif, les électrons sont attirés par le puits de potentiel, conférant à ce puits une charge effective négative Z.

Une méthode simple pour calculer $E^{\circ}_A$ et $E^{\circ}_B$ est proposée par LE CLAIRE :

$$E^{\circ} = -\tfrac{1}{2}\,(H + 2\overline{F} + I)$$

où *H est la chaleur de sublimation,

*I est l'énergie d'ionisation

et *F l'énergie moyenne par électron de conduction : $\overline{F} = \frac{3}{5} E_F$

D'où l'on obtient : $E^{\circ}_A = 16{,}39$ eV pour le Mg

et $E^{\circ}_B = 20{,}0$ eV pour le Zn

soit : $U = E^{\circ}_A - E^{\circ}_B = +3{,}61$ eV.

Un atome de Zn dans une matrice de Mg se comporte donc comme une charge négative, dans ce calcul dû à LE CLAIRE. Le potentiel créé par cette charge effective est, dans l'approximation de THOMAS-FERMI appliqué à la cellule de WIGNER-SEITZ de rayon R contenant l'impureté [ 18 ].

$$V(r) = -\frac{U}{2r} \cdot \frac{(q\,R - 1)}{q} \exp\,[q\,(R - r)]$$

où q est le paramètre d'écran de THOMAS-FERMI : $q^2 = 4 \dfrac{me^2}{\hbar} \left(\dfrac{3\,n_o}{\pi}\right)^{1/3}$

et R le rayon de la sphère de WIGNER et SEITZ

$q = 0{,}958$ u. a.

$R = 3{,}320$ u. a.

L'atome de Zn se comporte donc comme s'il portait la charge effective :

$$Z = -\frac{U}{2\,q}\,(q\,R - 1)\exp(q\,R) = -1{,}34.$$

---

* *Les valeurs de H sont prises dans Smithells, Metals Reference book, et celles de I dans Kaye et Laby, Physical and Chemical Constants.*

Nous avons utilisé cette charge de la même manière que dans le cas des impuretés hétérovalentes, dans l'approximation de HARTREE. le tableau 12 donne alors la valeur théorique de $\Delta Q$ et la valeur expérimentale.

*TABLEAU XII*

| | |
|---|---|
| $\Delta E$ | - 0,71 kcal/mole |
| $\Delta H_2$ | 3,87 » |
| $\Delta H_1$ | 0,08 » |
| $(\Delta H_3)_{moyenne}$ | 0,73 » |
| C | 0,05 » |
| $(\Delta Q)_{th}$ | 3,11 » |
| $(\Delta Q)_{exp.}$ | - 3,40 » |

## III - DISCUSSION DE L'INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux et ceux donnés par la théorie de LE CLAIRE sont comparés dans la figure 24.

L'accord est assez bon seulement pour l'indium, mais le signe n'est même pas prévu correctement par la théorie dans le cas de Zn et Ag. On peut interpréter assez aisément le fait que la théorie soit en défaut dans le cas de Ag et Zn par des considérations d'effet de taille et de structure interne du cœur.

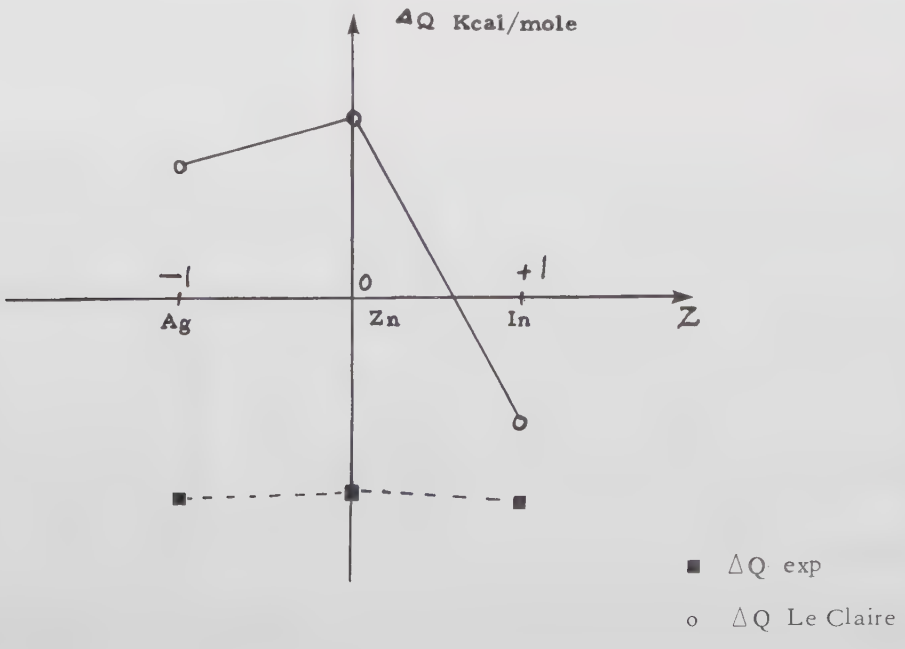



*Figure 24*

*3.1 - Effet de taille*

Le tableau suivant donne les effets de taille des différentes impuretés dont nous avons étudié la diffusion dans le Mg : [ 25 ].

*TABLEAU XIII*

| | Ag | Zn | In |
|---|---|---|---|
| $\frac{da}{a\,dx}$ | - 0,175 | - 0,157 | - 0,040 |
| $\frac{dc}{c\,dx}$ | 0,215 | - 0,150 | - 0,010 |

Il est remarquable de noter que l'accord entre théorie et expérience est assez bon pour l'indium où l'effet de taille est particulièrement faible alors que l'accord est mauvais pour Ag et Zn pour lesquels l'effet de taille est considérable. Or, on peut considérer que la variation relative de volume ( $\delta\Omega/\Omega$ ) de la cellule contenant l'impureté peut se traduire par l'apparition au centre de cette cellule d'une charge :

$$q = - z \frac{\delta\Omega}{\Omega}$$

Un traitement de ce genre, discuté en détail par HARRISON [ 26 ] a été utilisé par BLATT [ 27 ] pour interpréter des résultats de résistivité dans les métaux nobles.

La correction de charge conduit donc, dans le cas des 3 impuretés étudiées, à une valence effective $Z^*$ donnée dans le tableau 14.

*TABLEAU XIV*

| Elément | Ag | Zn | In |
|---|---|---|---|
| Valence relative Z | - 1 | 0 | + 1 |
| $(\frac{\delta\Omega}{\Omega}) = \frac{1}{\gamma}(2\frac{\delta a}{a} + \frac{\delta c}{c})$ | - 0,33 | - 0,25 | - 0,053 |
| $q = - 2\,(\frac{\delta\Omega}{\Omega})$ | + 0,66 | + 0,50 | + 0,10 |
| $Z^* = Z + q$ | - 0,34 | + 0,50 | + 1,10 |
| $\gamma = \frac{3(1-\sigma)}{1+\sigma}$ où $\sigma = 0,28$ est le coefficient de POISSON du Mg. | | | |

*3.2 - Effet du diamètre du cœur de l'ion :*

Dans les métaux normaux, la condition d'orthogonalisation des fonctions d'onde des électrons de conduction conduit au résultat qualitatif suivant : les électrons de conduction sont repoussés à une distance $R_c$ du centre de l'ion, de sorte que chaque ion de Mg se comporte comme s'il avait la valence effective :

$$z^{Mg}_{eff} \qquad z^{Mg} ( 1 + \alpha_{Mg} )$$

De même, l'ion d'In se comporte avec la valence effective :

$$z^{In}_{eff} = z^{In} ( 1 + \alpha_{In} )$$

de sorte que la valence relative de In par rapport à Mg n'est pas $z^{In} - z^{Mg}$, mais :

$$Z_{eff} = (z^{In} - z^{Mg}) + ( \alpha_{In} \, z^{In} - \alpha_{Mg} \, z^{Mg} ).$$

La valence effective $Z^{**}$ tenant compte de l'effet de taille et de cet effet s'écrit donc :

$$Z^{**} = Z^{*} + ( \alpha_{In} \, z^{In} - \alpha_{Mg} \, z^{Mg} )$$

Les coefficients $\alpha$ sont calculés, dans une approximation simple [28], d'après la formule :

$$\alpha = \tfrac{1}{2} \left(\frac{R_c}{R}\right)^3$$

où $R_c$ est le rayon du cœur de l'ion et $R$ le rayon atomique.

D'après les valeurs de $\alpha$ données par ANIMALU et HEINE [28], on trouve alors les valeurs suivantes de $Z^{**}$ :

*TABLEAU XV*

| Elément (i) | Ag | Zn | In | Mg |
|---|---|---|---|---|
| z | + 1 | + 2 | + 3 | + 2 |
| $\alpha$ | ~ 0,107 | 0,079 | 0,063 | 0,043 |
| $\alpha_i \, z^i - \alpha_{Mg} \, z^{Mg}$ | + 0,021 | 0,072 | 0,103 | |
| $Z^{**}$ | - 0,32 | + 0,57 | + 1,20 | |

Nous pouvons alors appliquer la théorie que nous avons utilisée pour interpréter les résultats expérimentaux, en prenant $Z^{**}$ comme valence effective des impuretés. Nous obtenons alors les résultats suivants : (Tableau XVI).

*TABLEAU XVI*

| Elément | Ag | Zn | In |
|---|---|---|---|
| $Z^{**}$ | - 0,32 | + 0,57 | + 1,20 |
| $\Delta Q_{th}^{**}$ (kcal/ mole) | + 0,77 | - 1,20 | - 2,68 |

La comparaison entre résultats expérimentaux, valeurs déduites de la théorie de LE CLAIRE et le présent calcul est donnée dans la figure 25.

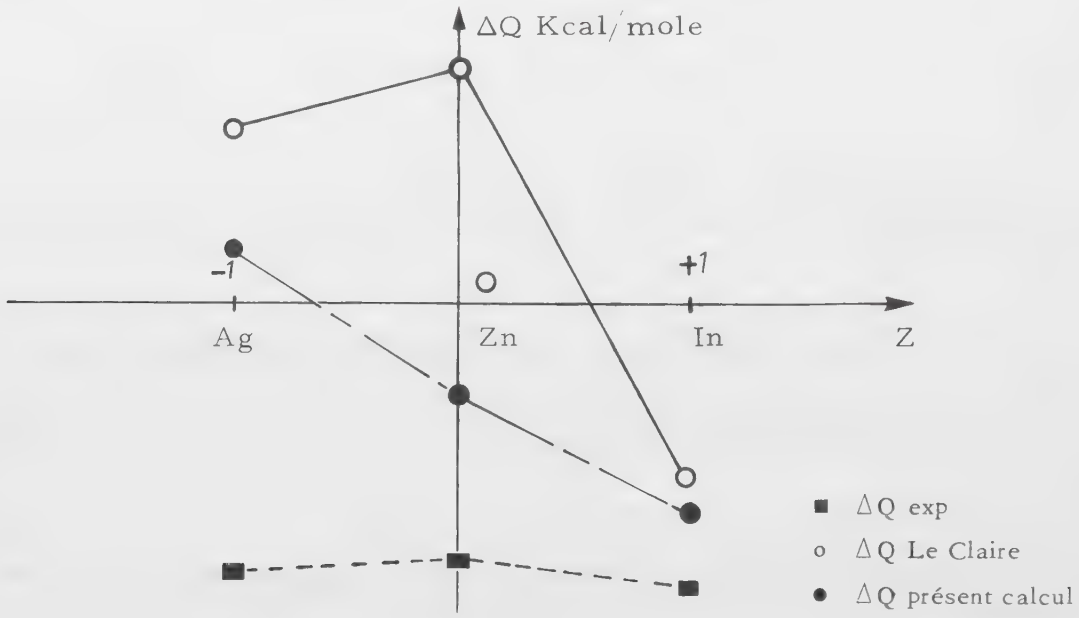



*Figure 25*

On observe donc que l'effet de taille et de rayon de cœur contribue à améliorer considérablement l'accord avec les résultats expérimentaux. Notons que, pour l'Ag, nous avons pris la valeur de $\alpha$ calculée pour le Cd car le modèle d'OPW ne convient pas du tout aux métaux nobles. Il est donc probable que l'effet du cœur de l'ion Ag dans la matrice Mg est beaucoup plus important que celui que nous avions calculé, ce qui améliorerait l'accord avec les résultats expérimentaux.

Si la théorie prévoit encore de façon peu satisfaisante les résultats que nous avons obtenus, elle ne doit pas étonner, car les approximations faites en particulier dans la détermination du potentiel oscillant autour de l'impureté sont assez draconiennes :

- l'approximation des électrons libres est assez bonne dans le Mg où la surface de FERMI est pratiquement sphérique ;

- par contre, le calcul de perturbations utilisé pour déterminer le potentiel oscillant est certainement moins bon car les impuretés (Ag, Zn, In), n'appartenant pas à la même période que Mg, constituent de grosses perturbations. Or, on sait qu'une grosse perturbation se traduit par un déphasage du potentiel oscillant, qui pourrait rendre compte des écarts entre théorie et expérience ;

- d'autre part, les corrections d'effet de taille que nous avons faites sont certainement assez grossières, aussi ne peut-on prétendre à expliquer de façon parfaite les résultats expérimentaux.

# CONCLUSIONS

Dans notre travail, nous avons déterminé les constantes caractérisant la diffusion de différents éléments dans le magnésium. Les constantes de diffusion ont été obtenues, soit à partir d'expériences en phases multiples (Ce, La), soit par des mesures à dilution infinie à l'aide de radioisotopes (Ag, In, Zn).

Les résultats obtenus peuvent être représentés par les expressions suivantes :

Cérium $D = 450 \exp\left(-\frac{42.000}{RT}\right)$

Lanthane $D = 2{,}2.10^{-2} \exp\left(-\frac{24.400}{RT}\right)$

Argent $D = 0{,}34 \exp\left(-\frac{28.500}{RT}\right)$

Zinc $D = 0{,}41 \exp\left(-\frac{28.600}{RT}\right)$

Indium $D = 0{,}052 \exp\left(-\frac{28.400}{RT}\right)$

Nous avons essayé d'interpréter ces résultats sur des bases théoriques à l'aide des modèles existants : modèles élastiques ou électrostatiques. Dans l'ensemble, l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux n'est pas très bon. En effet :

1°) Il ne semble pas y avoir de corrélation directe entre la taille du soluté et les constantes de diffusion ;

2°) Les valeurs théoriques des énergies d'activation calculées à l'aide du modèle de Le Claire qui considère la perturbation électrostatique au voisinage d'une impureté considérée comme une charge ponctuelle ne semblent en accord avec l'expérience que dans le cas de la diffusion de l'Indium Une correction du modèle pour tenir compte de l'effet de taille de l'impureté réduit dans une certaine mesure le désaccord pour l'argent et le zinc.

Le désaccord entre la théorie et l'expérience peut être en relation, soit avec une perturbation des mesures expérimentales dues principalement à l'emploi de Magnésium polycristallin (anisotropie de diffusion), soit aux approximations effectuées dans le modèle théorique. En effet, dans notre calcul, nous avons utilisé un potentiel de Hartree self-consistant autour d'une impureté. Or, les grosses perturbations introduites par les atomes de Ag, In et Zn dans la matrice de Mg peuvent avoir pour effet de translater le potentiel de Hartree d'une certaine valeur. D'autre part, la différence de structure entre le cœur des ions d'impuretés et le cœur des ions de la matrice est certainement mal analysée, surtout dans le cas de Ag. Toutes ces considérations pourraient entraîner des corrections importantes aux valeurs calculées des énergies d'activation.

Il nous semblerait donc très intéressant, afin de pouvoir préciser ces hypothèses, d'effectuer des mesures de diffusion d'impuretés possédant une structure de cœur voisine de celle du magnésium sur du métal monocristallin.

# BIBLIOGRAPHIE


[1] D. LAZARUS • Solid State Physics (édité par F. Seitz et D. Turnbull) 10, Acedemic Press, New York (1960), 71.

[2] R.A. SWALIN, Acta Met. 5 (1957) 443

[3] D. LAZARUS, Phys. Rev. 93,5 (1954) 973.

[4] A. D. LE CLAIRE, Phil. Mag. 7, (1962) 141.

[5] J FRIEDEL, Advances in Physics, 3 (1954) 446; Nuovo Cimento Suppl. 2, (1958) 287.

[6] J. S. LANGER et S.H. VOSKO, J. Phys. Chem. Solids 12, (1960) 196.

[7] A. BLANDIN, J. Phys. Rad. 22, (1961) 507.

[8] W. KOHN et S.H VOSKO, Phys. Rev. 119 (1960) 912.

[9] W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, gases, page 69, Academic Press New York (1960)

[10] C. WAGNER, cité par W. JOST (voir [9]).

[11] H BUCKLE, Metallforschung, 1 (1946) 145

[12] M MOSSE, Thèse Université de Paris (1961)

[13] M HOUSSEAU - Communication privée

[14] Y ADDA, J. PHILIBERT, H. FARAGGI, Revue Metallurgie, 54 (1957) 597.

[15] S. M. MAKIN, A. H. ROWE and LE CLAIRE, Proc. Phys Soc (London) LXX (1957) 545

[16] G.A. SHIRN E.S. WAJDA and H.B. HUNTINGTON, Acta Met., 1 (1953) 513

[17] P. G. SHEWMON and F.N. RHINES, Trans. AIME, 200 (1954) 1021

[18] A. D. LE CLAIRE, Phil. Mag. 10 (1964) 641

[19] A. D. LE CLAIRE and A. B. LIDIARD, Phil. Mag. B1, (1956) 518

[20] J. R. MANNING, Phys. Rev. Letters 1 (1958) 365.
Phys. Rev. 116 (1959) 819.

[21] A. TAYLOR - X Ray Metallography, John Wiley and Sons, Inc. (1961).

[22] H. B. HUNTINGTON, Phys. Rev., 61 (1942) 325

[23] P. G. SHEWMON, Trans. AIME, 206 (1956) 918

[24] P. B. GHATE, Phys. Rev., 133 (1964) A 1167

[25] W. B. PEARSON, Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys, Pergamon Press (1958)

[26] W. A. HARRISON, Phys. Rev., 110 (1958) 14

[27] F. J. BLATT, Phys. Rev., 108 (1957) 285.

[28] A.O.E. ANIMALU and V. HEINE, Phil. Mag., 120, 12 (1956) 1249.

Manuscrit reçu le 30.11.1966.

## DEUXIÈME THÈSE

---

### Propositions données par la Faculté

*''La diffusion dans les oxydes''*

Vu et approuvé :
*Paris, le 3 Juin 1966*

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BERGERARD

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

Sonovision - Imprimerie
104, rue Castagnary - Paris-XV^e^
Dépot légal n° 169 - 1967